

Synthese neuer Rutheniumkomplexe für effiziente Ringschlussmetathese und schaltbare ringöffnende Metathese-Polymerisation



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Lars Henrik Peeck
aus Lich

Referent:
Korreferenten:

Prof. Dr. Herbert Plenio
Prof. Dr. Christina M. Thiele
Assoc. Prof. Dr. Christian Slugovc

Tag der Einreichung:
Tag der mündlichen Prüfung:

22. Mai 2012
09. Juli 2012

Darmstadt 2012

D17



Die vorliegende Arbeit wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Plenio in der Zeit von 01. Oktober 2008 bis 30. November 2011 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

1. Volodymyr Sashuk, Lars H. Peeck, Herbert Plenio, “*(NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(CHPh)] Complexes with Modified NHC_{ewg} Ligands for Efficient Ring-Closing Metathesis Leading to Tetrasubstituted Olefins*”, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 3983.
 2. Lars H. Peeck, Herbert Plenio, “*Synthesis and RCM Activity of [(NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(3-phenylindenylid-1-ene)] Complexes*”, *Organometallics* **2010**, 29, 2761.
 3. Lars H. Peeck, Steffen Leuthäuser, Herbert Plenio, “*Switched Stereocontrol in Grubbs–Hoveyda Complex Catalyzed ROMP Utilizing Proton-Switched NHC Ligands*”, *Organometallics* **2010**, 29, 4339.
 4. Lars H. Peeck, Roman D. Savka, Herbert Plenio, “*Fast Olefin Metathesis at Low Catalyst Loading*”, *Chemistry – A European Journal* **2012**, zur Veröffentlichung angenommen.
-



*meiner Frau Simone
meinen Töchtern Emily und Lina*

*„Es ist nicht genug, zu wissen, man muß auch anwenden; es ist nicht genug, zu wollen,
man muß auch tun.“*

Johann Wolfgang von Goethe, „Wilhelm Meisters Lehrjahre“

Danksagung

Mein ausdrücklicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Herbert Plenio für die exzellente Betreuung und die außerordentliche Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit, für viele fruchtbare fachliche Diskussionen und die sehr reizvolle Aufgabenstellung.

Frau Dipl.-Ing. Stefanie Wolf und Herrn Dipl.-Ing. Frederick Stober danke ich für die freundschaftliche Unterstützung während der gesamten Dauer meiner Promotion. Herrn Stober danke ich zudem für die Durchführung kristallographischer Messungen.

Den hier aufgeführten ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre: Herrn. Dr. rer. nat. Christoph Fleckenstein, Herrn. Dr.-Ing. Steffen Leuthäuser, Herrn Dr.-Ing. Dirk Schoeps, Herrn. Dr.-Ing Tim Vorfalt, Frau Dipl.-Ing Heike Jansohn, Herrn M. Sc. Pavlo Kos, Frau Dipl.-Ing Natalie Peschek, Herrn M. Sc. Roman Savka, Herrn Dipl.-Ing Marc Schilz und Herrn Dipl.-Chem. Vasco Thiel. Herrn Thiel danke ich überdies für die Unterstützung bei UV/Vis-spektroskopischen Messungen.

Herrn Dr. Volodymyr Sashuk gilt mein Dank für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei der Entwicklung der in dieser Arbeit vorgestellten $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe.

Frau Eleonore Pfeifer danke ich für Ihr großes soziales Engagement und Ihre Hilfsbereitschaft im Umgang mit den Mitgliedern des Arbeitskreises.

Frau Prof. Dr. Christina M. Thiele und den Mitgliedern ihres Arbeitskreises, Herrn Dipl.-Ing. Lukas Kaltschnee, Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kolmer, Herrn Dipl.-Ing. Volker Schmidts und Frau Dipl.-Ing. Chistiane Wolff danke ich für produktive fachliche Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

Meiner Familie und meinen Freunden gilt mein Dank für den fortwährenden Rückhalt, ihre Geduld und die Ablenkung in schwierigeren Momenten.

Bei meiner Frau und meinen Kindern möchte ich mich besonders bedanken: Sie bereichern mein Leben, geben mir Kraft und haben mit Ihrer Unterstützung sehr stark zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ihnen ist meine Disseration gewidmet.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Die Olefinmetathese	1
1.2. Entwicklung definierter Katalysatoren für die Olefinmetathese	4
1.2.1. Molybdän- und Wolfram-basierte Katalysatoren	4
1.2.2. Ruthenium-basierte Olefinmetathese-Präkatalysatoren	5
1.2.3. Grubbs-Komplexe zweiter Generation	6
1.2.4. Grubbs-Komplexe dritter Generation	10
1.2.5. Bis(NHC)RuCl ₂ (=CHPh)-Komplexe	10
1.2.6. Rutheniumkomplexe mit chelatisierendem Alkylidenliganden	12
1.2.7. Variation der Alkylideneinheit in Ruthenium-basierten Präkatalysatoren	18
1.2.8. Variation der anionischen Liganden in (NHC)Ru(L)X ₂ (=CHR)-Komplexen	21
1.2.9. Sterische und elektronische Modifikationen von NHC-Liganden in (NHC)Ru(L)Cl ₂ (=CHR)-Komplexen	22
1.3. Die ringöffnende Metathese-Polymerisation	28
1.3.1. Mechanismus und Thermodynamik der ringöffnende Metathese-Polymerisation	28
1.3.2. Lebende ringöffnende Metathesepolymerisation	29
1.3.3. Stereokontrolle in der ROMP	30
2. Aufgabenstellung	35
3. Ergebnisteil	38
3.1. Synthese und RCM-Aktivität von (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=CR ₁ R ₂)-Komplexen	38
3.1.1. Synthese von (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=CHPh)-Komplexen	39
3.1.2. Elektrochemische Untersuchungen von (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=CHR)-Komplexen	42
3.1.3. Kristallstrukturanalyse eines (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=CHR)-Komplexes	43
3.1.4. Evaluierung der katalytischen Aktivität von (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=CHPh)-Komplexen	45
3.1.5. Untersuchung der Dissoziationseigenschaften von NHC _{ewg} -Liganden	50
3.1.6. Synthese von (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=Ind)-Komplexen	54
3.1.7. Elektrochemische Untersuchungen von (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=Ind)-Komplexen	56
3.1.8. Kristallstrukturanalyse eines (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=Ind)-Komplexes	57
3.1.9. Evaluierung der katalytischen Aktivität von (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (=Ind)-Komplexen	58
3.2. Synthese und Bestimmung der katalytischen Aktivität neuartiger Ru-N-Chelatkomplexe	63
3.2.1. Synthese eines Ferrocen-funktionalisierten Ru-N-Chelatkomplexes	63
3.2.2. Synthese eines Ru-N-Chelatkomplexes mit <i>N,N</i> -Diaryl- <i>N</i> -methylsubstitution	66
3.2.3. Bestimmung der Initiierungsgeschwindigkeit eines Ru-N-Chelatkomplexes	70
3.2.4. Kristallstrukturanalyse eines Ru-N-Chelatkomplexes	74
3.2.5. Evaluierung der RCM-Aktivität eines Ru-N-Chelatkomplexes	76
3.3. Schaltbare Stereokontrolle in der ROMP von Norbornen	84
3.3.1. Vergleich elektronisch variierten Grubbs-Hoveyda- und Grubbs III-Komplexe	84
3.3.2. pH-schaltbare Stereokontrolle in der ROMP von Norbornen	88
4. Zusammenfassung	91
5. Experimenteller Teil	96

5.1.	[(NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (CHPh)] complexes with modified NHC _{ewg} ligands for efficient ring-closing metathesis leading to tetrasubstituted olefins	96
5.2.	Synthesis and RCM activity of (NHC)(NHC _{ewg})RuCl ₂ (3-phenyl-indenylid-1-ene) complexes	102
5.3.	Fast olefin metathesis at low catalyst loading	109
5.4.	Switched stereocontrol in Grubbs-Hoveyda complex catalyzed ROMP utilizing proton-switched NHC ligands	115
6.	Appendix	120
6.1.	Crystal data for (NHC)Ru(L)Cl ₂ (=CR ₁ R ₂) complexes	120
6.2.	Cyclic voltammograms	143
6.3.	Stacked ¹ H-NMR plots of NHC _{ewg} /Pyridine exchange experiments	150
	Literaturverzeichnis	155

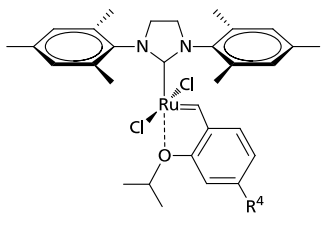
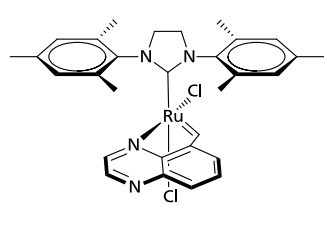
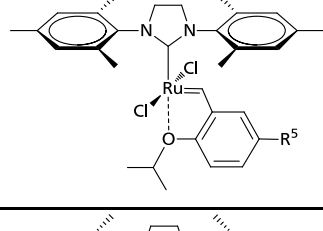
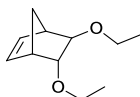
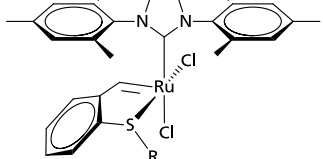
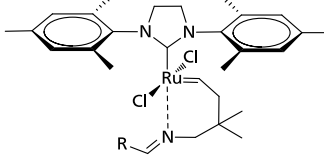
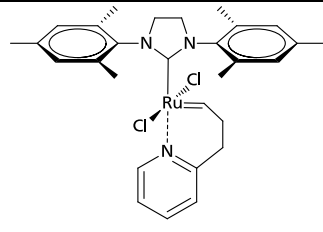
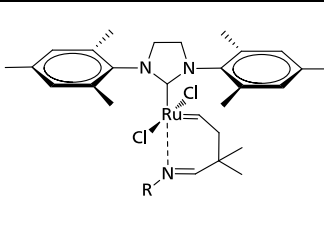
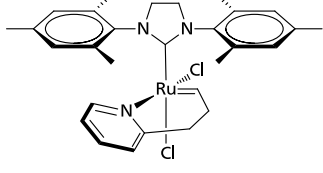
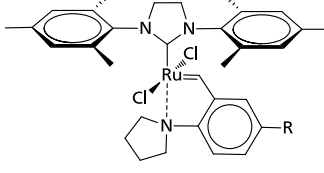
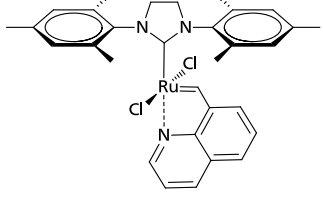
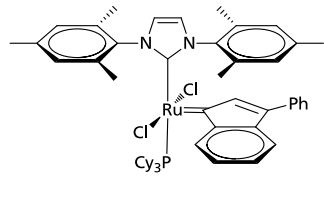
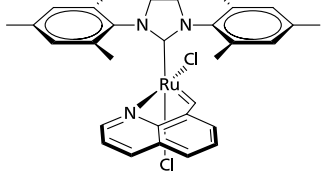
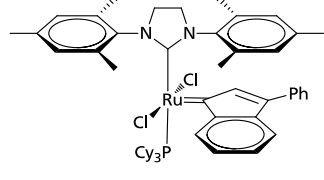
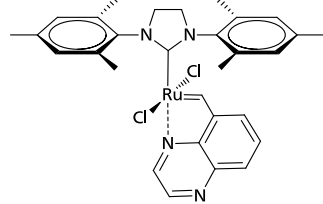
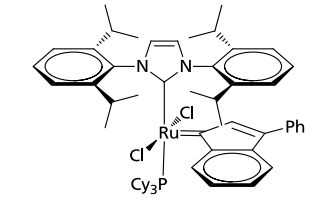
Abkürzungsverzeichnis

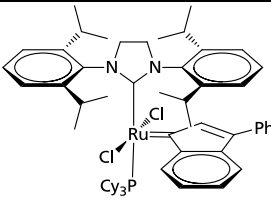
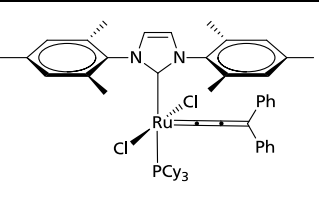
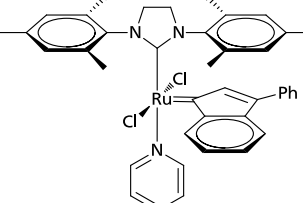
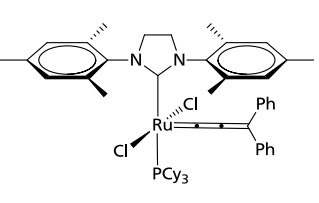
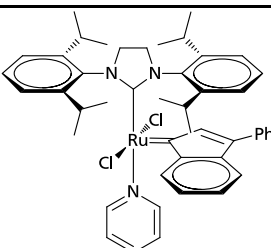
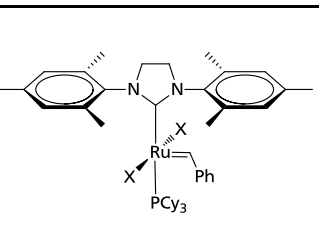
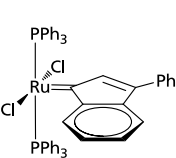
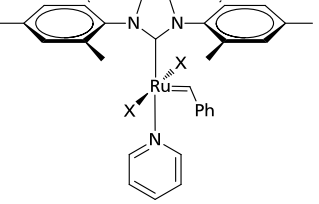
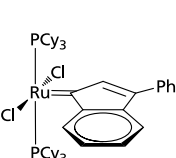
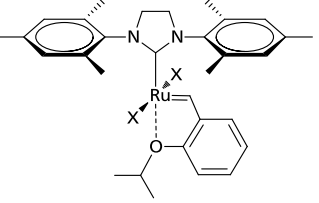
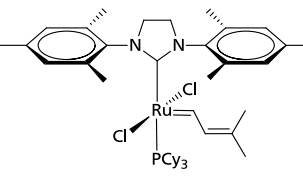
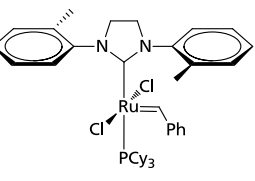
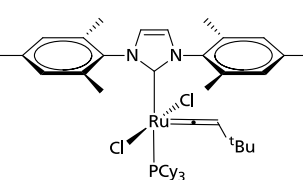
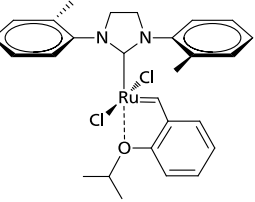
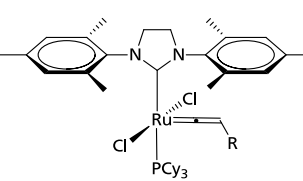
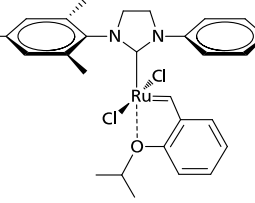
Abs.	-	Absorbanz
ADMET	-	azyklische Dien-Metathese-Polymerisation
CM	-	Kreuzmetathese
CV	-	Cyclovoltammetrie bzw. Cyclovoltammogramm
DEDAM	-	Diethyldiallylmalonat
DSC	-	differential scanning calorimetry
ewg	-	elektronenziehende Gruppe(n)
$E_{1/2}$	-	Halbstufen-Redoxpotential
Fc	-	Ferrocenyl
GPC	-	Gelpermeationschromatographie
h	-	Stunde(n)
i . d. R.	-	in der Regel
IMes	-	Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolinylden
Ind	-	3-Phenylindenylid-1-en
Kat.	-	Katalysator
LMCT	-	ligand to metal charge transfer
n. b.	-	nicht bestimmt
NHC	-	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NHC _{ewg}	-	<i>N</i> -heterozyklisches Carben mit elektronenziehenden Substituenten
M_n	-	zahlenmittlere Molmasse
M_w	-	gewichtsmittlere Molmasse
min	-	Minute(n)
ORTEP	-	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
PDI	-	Polydispersitätsindex
PNB	-	Polynorbornen
RCM	-	Ringschlussmetathese
ROM	-	ringöffnende Metathese
ROMP	-	ringöffnende Metathese-Polymerisation
RT	-	Raumtemperatur
s.	-	siehe
SIMes	-	Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylden
SIPr	-	Bis(2,6-diisopropyl)-2-imidazolidinylden
T_g	-	Glasübergangstemperatur

TON	-	Turnover number
TOF	-	Turnover frequency
v. a.	-	vor allem
vgl.	-	vergleiche
z. B.	-	zum Beispiel

Molekülstrukturverzeichnis

<p>1a: R = CMe₃ 1b: R = CMe(CF₃)₂ 1c: R = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃</p>		<p>7-NEt₂: R = NEt₂ 7-H: R = H 7-F: R = F 7-Br: R = Br</p>	
<p>2a: R = CMe₃ 2b: R = CMe₂(CF₃) 2c: R = CMe(CF₃)₂</p>		<p>8-NEt₂: R = NEt₂ 8-Br: R = Br</p>	
<p>3</p>		<p>8-[Br]: R = Br 8-[H]: R = H</p>	
<p>4</p>		<p>9a: R = ⁱPr 9b: R = Cy</p>	
<p>5</p>		<p>10</p>	
<p>6</p>		<p>11</p>	
<p>6-NEt₂: R = NEt₂ 6-H: R = H 6-F: R = F 6-Br: R = Br</p>		<p>12</p>	

<p> 12-{NEt₂}: R⁴ = NEt₂ 12-{OⁱPr}: R⁴ = OⁱPr 12-{F}: R⁴ = F 12-{NO₂}: R⁴ = NO₂ </p>		<p>16-<i>cis</i></p>	
<p> 12-{NEt₂}: R⁵ = NEt₂ 12-{OⁱPr}: R⁵ = OⁱPr 12-{Me}: R⁵ = Me 12-{F}: R⁵ = F 12-{NO₂}: R⁵ = NO₂ </p>		<p>17</p>	
<p> 13a: R = Me 13b: R = Et 13c: R = ⁱPr 13d: R = Ph 13e: R = ^tBu </p>		<p> 18a: R = Ph 18b: R = ^tBu </p>	
<p>14-<i>trans</i></p>		<p> 19a: R = Ph 19b: R = ⁱPr 19c: R = Cy 19d: R = ^tBu 19e: R = Me </p>	
<p>14-<i>cis</i></p>		<p> 20-OMe: R = OMe 20-H: R = H 20-NO₂: R = NO₂ </p>	
<p>15-<i>trans</i></p>		<p>21</p>	
<p>15-<i>cis</i></p>		<p>22</p>	
<p>16-<i>trans</i></p>		<p>23</p>	

24		32	
25		33	
26		34a: X = Br 34b: X = I	
27		35a: X = OCN 35b: X = SCN 35c: X = CF3SO3	
28		36a: X = OCN 36b: X = SCN 36c: X = NO3 36d: X = CF3COO 36e: X = CF3SO3 36f: X = C6F5COO	
29		37	
30		38	
31a: R = Ph 31b: R = SiMe3 31c: R = ^t Bu		39	

53	
54	
55	
56	
57	
58-[H]: R ⁴ = H 58-[NO ₂]: R ⁴ = NO ₂	

1. Einleitung

1.1. Die Olefinmetathese

Die Entdeckung der Olefinmetathese-Reaktion geht zurück auf H. S. Eleuterio, der bei der Polymerisation von Propen an Molybdän-basierten Heterogenkatalysatoren die Bildung von Buten, Ethylen und Ethylen-Propylen-Copolymeren beobachtete und dem in der Folgezeit erstmals die Polymerisation von Cyclopenten zu ungesättigten Polyolefinen gelang.¹⁻² Der Begriff „Olefinmetathese“ wurde jedoch erst 1967 von Calderon eingeführt als Bezeichnung für eine Metall-katalysierte Umordnung von C-C-Doppelbindungen, wie sie damals für die Reaktion von 2-Penten zu einem Gemisch aus 2-Buten, 2-Penten und 3-Hexen an einem Mischkatalysator gebildet aus Wolframhexachlorid, Ethanol und Ethylaluminiumdichlorid beschrieben wurde (Abbildung 1).³

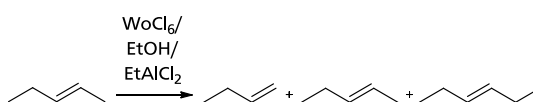
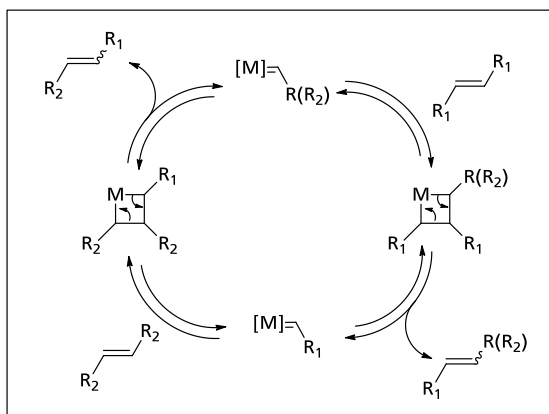


Abbildung 1: Olefinmetathese von 2-Penten nach Calderon.

Der bis heute akzeptierte Mechanismus der Olefinmetathese wurde 1970 von Chauvin und Hérisson vorgestellt: Die Olefinmetathese-Reaktion verläuft über mehrere Metallacyclobutan-Zwischenprodukte, die durch die Koordination eines Olefins an ein Metallalkylen entstehen. Durch alternierende [2+2]-Cycloadditions- bzw. -reversionsschritte werden neue Olefine gebildet, die sich von den Edukten in der Art der Doppelbindungssubstituenten unterscheiden (Schema 1).⁴



Schema 1: Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin.

Da die einzelnen Reaktionsschritte i. d. R. reversibel sind, bildet sich eine Gleichgewichtsmischung unterschiedlich substituierter Olefine. Wenn die Olefinmetathese-Reaktion selektiv bezüglich bestimmter Produkte verlaufen soll, ist es nötig, das gesamte Gleichgewicht in Richtung dieser gewünschten Produkte zu verschieben. Dies kann durch Auswahl geeigneter Edukte und Reaktionsbedingungen geschehen.

Je nach Typ der eingesetzten Edukte und deren Art der Umsetzung werden verschiedene Varianten der Olefinmetathese-Reaktion unterschieden. Die Wichtigsten sind in Abbildung 2 gezeigt.

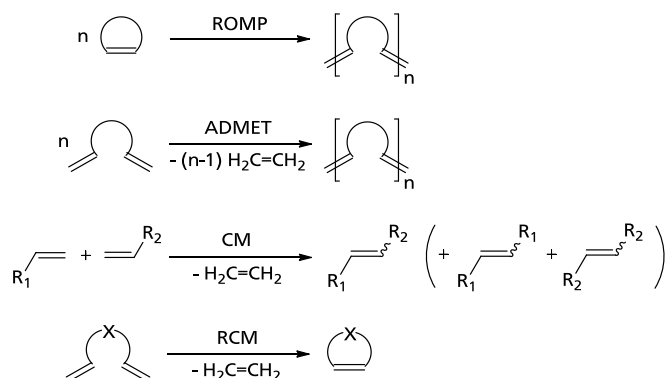


Abbildung 2: Wichtige Varianten der Olefinmetathese.

- **Die ringöffnende Metathese-Polymerisation** (ROMP = ring-opening metathesis polymerization)

Mittels ROMP können zyklische gespannte Olefine wie z. B. 2-Norbornen oder Cyclooctadien (COD) zu Polymeren umgesetzt werden. Die bei der Ringöffnung der gespannten zyklischen Eduktmoleküle freigesetzte Energie stellt die Triebkraft der ROMP dar. Aufgrund dieser Triebkraft verläuft die ROMP praktisch irreversibel. Diese Variante der Olefinmetathese wird industriell intensiv genutzt, beispielsweise im Norsorex[®]-Prozess zur Herstellung von Polynorbornen, bei der Herstellung von Vestenamer[®], einem Metathesepolymer von Cycloocten (produziert von Degussa-Hüls) oder zur Produktion der Dicyclopentadienpolymere Metton[®], Telene[®], und PentamTM.⁵⁻⁶ Durch den Einsatz schnell initiiender Katalysatoren lassen sich ROM-Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen herstellen. Ein Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung ist der Polydispersitätsindex (PDI). Bei Polydispersitätsindizes von < 1.1 spricht man von lebender ROMP.⁷ Der PDI ist dabei wie folgt definiert:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Gleichung 1})$$

mit M_w = gewichtsmittlere Molmasse und M_n = zahlenmittlere Molmasse des Polymers. Die ROMP-Reaktion wird im Kapitel 1.3 ausführlich behandelt.

- **Die azyklische Dien-Metathese-Polymerisation** (ADMET = acyclic diene metathesis polymerization)

Im Gegensatz zur ROMP handelt es sich bei der ADMET um eine Polykondensationsreaktion azyklischer Diene.⁸ Diese Reaktion wird - wie auch CM und RCM - durch das Freiwerden gasförmiger Nebenprodukte (i. d. R. Ethen oder Propylen) getrieben. Verglichen mit der ROMP nimmt die ADMET anwendungstechnisch eine untergeordnete Stellung ein.

- **Die Kreuzmetathese** (CM = cross metathesis)

Die CM ist eine intramolekulare C-C-verknüpfende Olefinmetathese-Reaktion, bei der formal Alkylidengruppen zwischen zwei Olefinen ausgetauscht werden.⁹⁻¹⁰ Neben dem gewünschten Kreuzprodukt können bei dieser Reaktion auch Homodimerisierungsprodukte durch Selbstmetathese der Substrate entstehen. Durch den Einsatz moderner Katalysatoren konnte dieses Selektivitätsproblem in jüngerer Vergangenheit adressiert und die Selbstmetathese zurückgedrängt werden. Auch die Geometrie der Doppelbindung des Kreuzproduktes (*E/Z*) kann mittlerweile exzellent gesteuert werden. Die CM findet u. a. im Shell-Higher-Olefin-Prozess (SHOP)¹¹ und im Phillips-Triolefin-Prozess¹² technische Anwendung.

- **Die Ringschlussmetathese** (RCM = ring-closing metathesis)

Die RCM stellt eine intramolekulare C-C-Verknüpfungsreaktion dar, bei der ein Dien unter Freiwerden eines flüchtigen Nebenproduktes (i. d. R. Ethen oder Propylen) zu einem zyklischen Olefin reagiert.¹³ In der organischen Synthesechemie wird sie als elegante Methode zur Darstellung kleiner, mittlerer und großer ringförmiger organischer Moleküle genutzt. Die Verfügbarkeit von Olefinmetathese-Katalysatoren mit hoher Toleranz gegenüber vielfältigen funktionellen Gruppen erlaubt sogar die Synthese komplexer und hochfunktionalisierter Natur- und Wirkstoffe.¹⁴⁻¹⁸ Die RCM ist deshalb die wohl am meisten beachtete und genutzte Variante der Olefinmetathese im Bereich der akademischen Forschung.⁵ Die Bildung des Ringschlussproduktes steht in Konkurrenz zur Bildung ADMET-artiger Oligomere. Während die Oligomerbildung bei Fünf- und Sechsringen praktisch keine Rolle spielt, ist sie ab Ringgrößen von sieben und mehr Atomen nicht mehr vernachlässigbar.¹⁹ Durch Verringerung

der Substratkonzentration oder Erhöhung der Reaktionstemperatur kann die Oligomerbildung jedoch zurückgedrängt werden.¹³

1.2. Entwicklung definierter Katalysatoren für die Olefinmetathese

In Folge intensiver Forschung an molekularen Olefinmetathese-Homogenkatalysatoren hat sich die Olefinmetathese zu einem der bedeutendsten Werkzeuge der organischen Synthese, aber auch der Polymerchemie entwickelt.^{18, 20} So ist es heute möglich, komplizierte organische Moleküle, die beispielsweise als Pharmazeutika eingesetzt werden können, oder Polymere mit definierter Stereoregularität und enger Molekulargewichtsverteilung darzustellen. Voraussetzung für derartige Umsetzungen ist eine hohe Toleranz der Katalysatoren gegenüber funktionellen Gruppen, die in den Substraten selbst oder dem Reaktionsmedium (i. d. R. organische Lösungsmittel) auftreten.

1.2.1. Molybdän- und Wolfram-basierte Katalysatoren

Die Entwicklung molekularer Übergangsmetallkatalysatoren ist untrennbar mit den Namen Robert H. Grubbs und Richard R. Schrock verbunden. Zusammen mit Yves Chauvin, der als Erster den Mechanismus der Olefinmetathese aufklärte, erhielten sie im Jahr 2005 den Nobelpreis für Chemie.²¹⁻²³ In den 1980er Jahren konnte Richard R. Schrock die ersten Wolfram- und Molybdänkomplexe darstellen, die Olefinmetathesereaktionen katalysieren. Beispielhaft seien hier die Imidoalkylidenkomplexe **1a-c** und **2a-c** vorgestellt (Abbildung 3).²⁴⁻²⁵

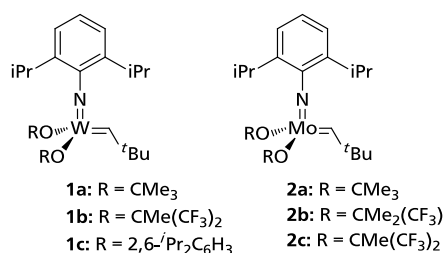


Abbildung 3: Wolfram- und Molybdänkomplexe nach Schrock.

Seit dieser Zeit ist die Entwicklung von Wolfram- und insbesondere Molybdänkomplexen stetig vorangeschritten. Sie zeigen heute exzellente katalytische Eigenschaften hinsichtlich Reaktivität und Selektivität und hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.^{10, 17, 26} Ihre

geringe Stabilität in Gegenwart von Wasser oder Sauerstoff schränkt ihre Anwendung jedoch nach wie vor erheblich ein.

1.2.2. Ruthenium-basierte Olefinmetathese-Präkatalysatoren

Die Arbeitsgruppe um Robert H. Grubbs arbeitete seit Ende der 1980er Jahre intensiv an der Entwicklung von Alkylidenkomplexen mit Ruthenium als Zentralmetall anstelle der stark oxophilen Übergangsmetalle Molybdän und Wolfram. Durch den Austausch des zentralen Übergangsmetalls sollte die Stabilität und funktionelle Gruppentoleranz von Olefinmetathesekatalysatoren signifikant erhöht werden. Der erste - von Grubbs 1992 vorgestellte - definierte Ruthenium-basierte Olefinmetathese-Katalysator ist der Rutheniumalkylidenkomplex **3**. Er konnte durch Umsetzung von Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) mit 3,3-Diphenylcyclopropen dargestellt werden (Abbildung 4).²⁷

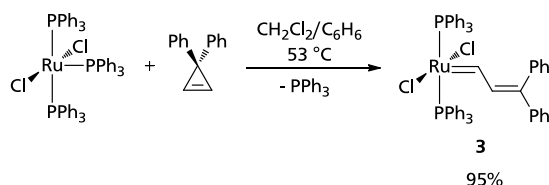


Abbildung 4: Synthese des ersten Rutheniumalkylidenkomplexes nach Grubbs.

Dieser Komplex zeigte jedoch nur katalytische Aktivität in der ROMP von Monomeren mit hoher Ringspannung.

Durch Umsetzung von Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) mit Phenyldiazomethan und anschließendem Austausch der Triphenylphosphinliganden gegen das wesentlich stärker elektronendonierende Tricyclohexylphosphin konnte im Jahr 1995 Komplex **5** vorgestellt werden, der heute als Grubbs-Komplex erster Generation oder Grubbs I bezeichnet wird (Abbildung 5).²⁸

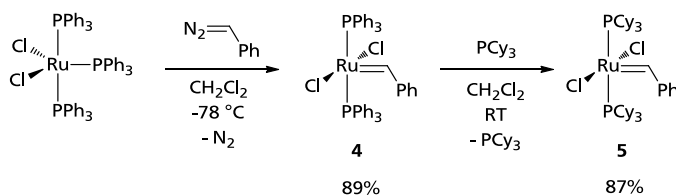


Abbildung 5: Synthese des Grubbs-Komplexes erster Generation.

Dieser Komplex ist synthetisch relativ leicht und in großem Maßstab zugänglich, katalysiert eine Reihe verschiedener Olefinmetathese-Reaktionen und toleriert eine große Anzahl funktioneller Gruppen. Der Grubbs-Komplex erster Generation ist zudem kommerziell erhältlich. Er weist eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie auf, wobei die Benzyldieneinheit die Pyramidenspitze besetzt (Abbildung 6). Diese geometrische Struktur ist auch für viele in der Folgezeit vom Grubbs I-Komplex abgeleitete Metathese-aktive Ruthenium-Alkylidenkomplexe typisch.

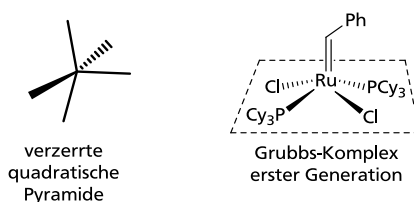


Abbildung 6: Molekulare Geometrie des Grubbs I-Komplexes.

1.2.3. Grubbs-Komplexe zweiter Generation

Auf der Basis mechanistischer Untersuchungen²⁹⁻³⁰ ist davon auszugehen, dass der Grubbs I-Komplex durch die Dissoziation eines der beiden Phosphinliganden aktiviert werden muss, um Olefinmetathese-Reaktionen katalysieren zu können. Das dabei entstehende Monophosphin-kordinierte 14-Elektronen-Intermediat ist nur begrenzt stabil. Die Stabilisierung dieses Intermediates durch Ersatz eines Phosphinliganden gegen einen stärker elektronendonierenden Liganden erschien daher als eine Möglichkeit, zu aktivieren und gleichzeitig stabileren Katalysatoren zu gelangen. *N*-heterozyklische Carbene (NHCs) sind seit der Entdeckung von NHC-Metallkomplexen durch Wanzlick und Öfele³¹⁻³² vielfach als Liganden in der metallorganischen Chemie eingesetzt worden und für ihr großes σ -Donorvermögen bekannt.³³⁻³⁵ Grubbs stellte die Synthese des Komplexes **6** durch Umsetzung von Grubbs I mit *in situ* erzeugtem *N,N'*-Dimesitylimidazoliniumyliden (kurz: SIMes oder H₂IMes) vor (Abbildung 7).³⁶

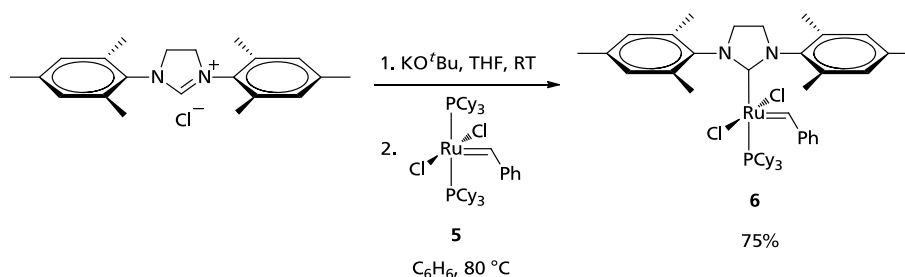


Abbildung 7: Synthese des Grubbs-Komplexes 2. Generation.

Auf ähnliche Weise konnte Nolan den analogen Ruthenium(NHC)-Komplex **7** mit ungesättigtem NHC (NHC = *N,N'*-Dimesitylimidazolinylid; kurz: IMes) darstellen (Abbildung 8).³⁷

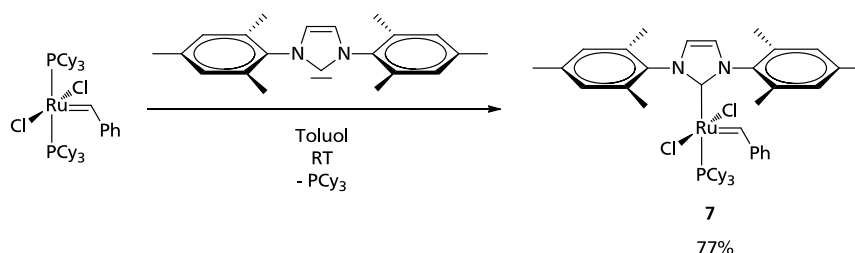
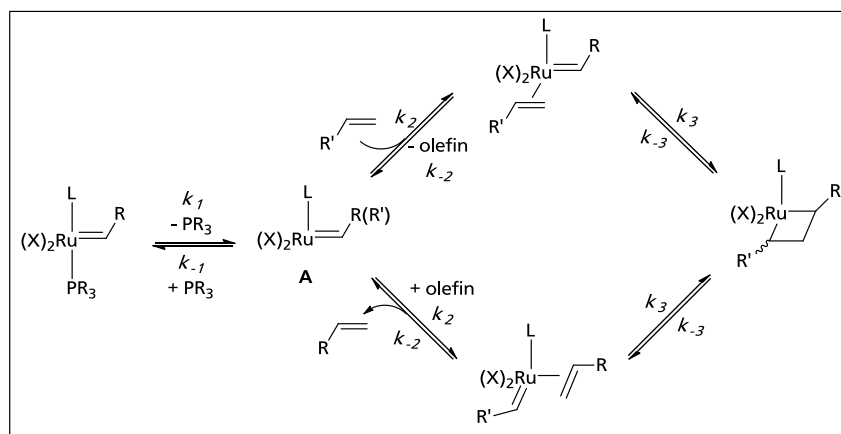


Abbildung 8: Synthese eines Grubbs II-analogen Komplexes mit ungesättigtem NHC-Liganden.

Die Komplexe **6** und **7** sind die ersten Vertreter der Grubbs-Komplexe zweiter Generation (kurz: Grubbs II). In diesen Komplexen ersetzt der NHC-Ligand im Vergleich zum Grubbs I-Komplex einen Tricyclohexylphosphinliganden. Die Grubbs II-Komplexe zeigen eine sehr gute katalytische Aktivität sowie höhere Stabilität und funktionelle Gruppentoleranz als Grubbs I. Die Überlegenheit der Grubbs II-Komplexe gegenüber Grubbs I wird auf das starke Elektronendonorvermögen des NHC-Liganden sowie dessen größeren sterischen Anspruch zurückgeführt.³⁸ Aufgrund dieser Eigenschaften ist der NHC-Ligand besser als der Phosphinligand dazu geeignet, die bei der Initiierung des Präkatalysators entstehende katalytisch aktive 14-Elektronenspezies zu stabilisieren. Die Komplexe **6** und **7** sind daher beispielsweise in der Lage, die Metathese tri- und tetrasubstituierte Olefine zu katalysieren.³⁹ Die ROMP von COD kann mit **6** und **7** 100- bis 1000mal schneller durchgeführt werden als mit **5**.⁴⁰

Mechanistische Untersuchungen von Grubbs et al. weisen darauf hin, dass Olefinmetathese-Reaktionen mit Grubbs-Komplexen zweiter Generation, also Ruthenium-Präkatalysatoren mit einem NHC- und einem Phosphinliganden, nach dem in Schema 2 gezeigten dissoziativen Mechanismus ablaufen.⁴¹⁻⁴³

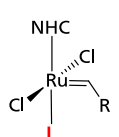
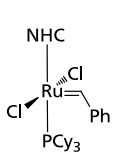
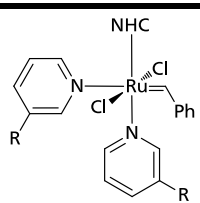
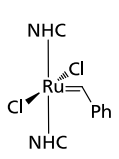
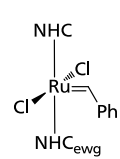
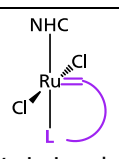
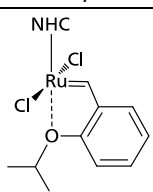
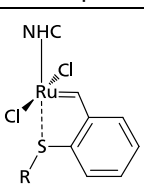
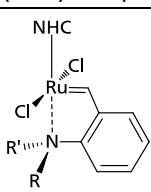
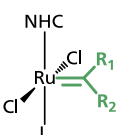
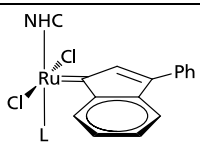
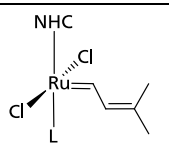
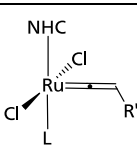
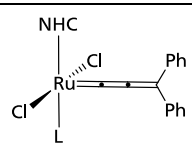
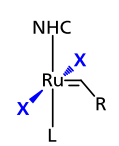
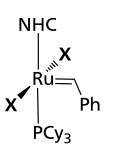
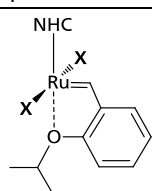
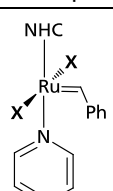
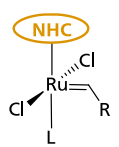
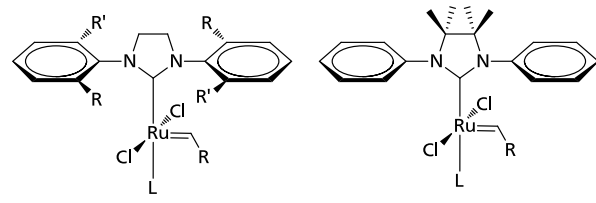
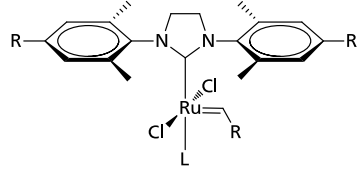


Schema 2: Dissoziativer Mechanismus für Komplexe des Grubbs II-Typs.

Nach diesem Mechanismus muss zunächst ein Ligand vom Rutheniumzentrum dissoziieren, um eine freie Koordinationsstelle für ein koordinierendes Olefin zu schaffen. Durch die Ligandendissoziation wird die katalytisch aktive Spezies A gebildet. Im Fall von Grubbs II-artigen Komplexen übernimmt das Phosphin die Rolle des dissoziierenden Liganden. Die Variation dieses Liganden hat sehr starken Einfluss auf Stabilität und katalytische Effizienz des Präkatalysators.

Die erfolgreiche Darstellung der Grubbs-Komplexe erster und zweiter Generation stellten wichtige Meilensteine in der Entwicklung Ruthenium-basierter Olefinmetathese-Katalysatoren dar. Abgeleitet vom Strukturmotiv des Grubbs II-Komplexes mit je einem neutralen NHC- und Phosphinliganden, zwei anionischen Chlorid- sowie einem Benzyldenliganden haben Ruthenium-basierte Olefinmetathese-Katalysatoren in der Folgezeit eine stetige Weiterentwicklung erfahren: Mittels vielfältiger Variation der Ligandensphäre des Rutheniumzentrums konnten Präkatalysatoren entwickelt werden, die sich durch höhere funktionale Gruppentoleranz, höhere Aktivität in Olefinmetathesereaktionen, höhere Stabilität oder durch Eigenschaften auszeichnen, die auf spezielle Anwendungen zugeschnitten sind (z. B. latente Katalysatoren für die ROMP).⁴⁴⁻⁴⁸ Hierbei wurden unterschiedliche Strategien im Hinblick auf die Modifikation der Ruthenium-Ligandensphäre verfolgt. Tabelle 1 zeigt eine Aufstellung verschiedener Konzepte, die in der Entwicklung von (NHC)Ru(L)Cl₂(=CR₁R₂)-Komplexen als Präkatalysatoren für die Olefinmetathese realisiert wurden.

Tabelle 1: Konzepte in der Entwicklung Ruthenium-basierte Olefinmetathese-Präkatalysatoren.

Konzept	Beispiele			
 <p>Variation des neutralen Liganden L</p>	 <p>Grubbs II-Komplexe</p>	 <p>Grubbs III-Komplexe</p> <p>R = H, Br</p>	 <p>Bis(NHC)-Komplexe</p>	 <p>Bis(NHC)-Komplexe</p>
 <p>Variation des chelatisierenden Liganden</p>	 <p>Grubbs-Hoveyda-Komplexe</p>	 <p>Thioether-Komplexe</p>	 <p>N-Chelatkomplexe</p>	
 <p>Variation der Alkylideneinheit</p>	 <p>Indenyliden-Komplexe</p> <p>L = PR₃, Pyridin</p>	 <p>Vinylcarben-Komplexe</p> <p>L = PR₃</p>	 <p>Vinyliden-Komplexe</p> <p>L = PR₃</p>	 <p>Allenyliden-Komplexe</p> <p>L = PR₃</p>
 <p>Variation der anionischen Liganden X</p>	 <p>Grubbs II-Komplexe mit variierten Liganden X</p> <p>X = Br, I, CF₃COO</p>	 <p>Grubbs-Hoveyda-Komplexe mit variierten Liganden X</p> <p>X = OCN, SCN, NO₃, C₆F₅COO, CF₃COO, F₃CSO₃</p>	 <p>Grubbs III-Komplexe mit variierten Liganden X</p> <p>X = OCN, SCN, F₃CSO₃</p>	
 <p>sterische/elektronische Modifikation von NHC-Liganden</p>	 <p>R, R' = iPr R = H, R' = Me</p> <p>sterische NHC-Modifikation</p>  <p>R = NEt₂, OC₁₂H₂₅, Me, H, F, Br</p> <p>elektronische NHC-Modifikation</p>			

1.2.4. Grubbs-Komplexe dritter Generation

Die von Grubbs vorgestellte experimentell sehr einfach durchzuführende Umsetzung des Komplexes **6** mit 3-Brompyridin (Abbildung 9) führte zu den Komplexen **8**, die als Grubbs-Komplexe dritter Generation (kurz: Grubbs III) bezeichnet werden.⁴⁹

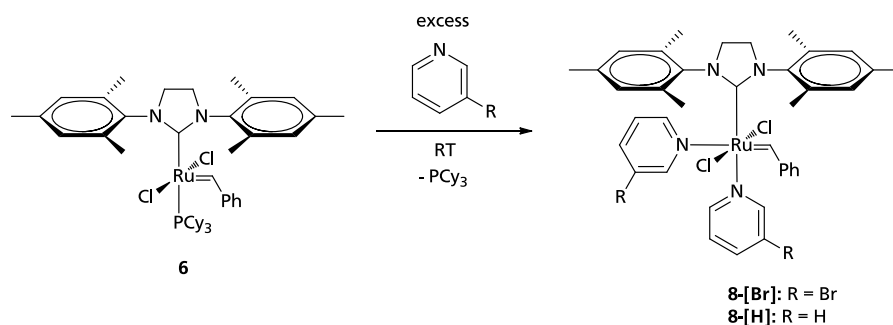


Abbildung 9: Synthese des Grubbs-Komplexes dritter Generation.

In Grubbs-Komplexen der dritten Generation koordinieren zwei im Vergleich zu einem Phosphin-Liganden labiler gebundene Pyridin-Liganden an das Rutheniumzentrum. Die Labilität dieser Liganden ist gleichbedeutend mit einer höheren Neigung zur Dissoziation. Dies resultiert zum Einen in einer wesentlich schnelleren Initiierung der Grubbs III-Komplexe im Vergleich zum Grubbs II-Komplex, zum Anderen aber in einer geringeren Stabilität. Komplexe des Grubbs III-Typs und hierbei insbesondere die Variante **8**-[Br] zeichnen sich durch sehr hohe Initiierungsraten in Metathesereaktionen aus. Komplex **8**-[Br] kann zur Durchführung lebender ROMP-Reaktionen eingesetzt werden.⁵⁰ Ein Nachteil dieses Komplexes liegt in seiner relativ geringen Stabilität in Lösungsmitteln. Seine katalytische Effizienz in CM- und RCM-Reaktionen ist daher deutlich geringer als die des Grubbs-Komplexes zweiter Generation.⁵¹

1.2.5. Bis(NHC)RuCl₂(=CHPh)-Komplexe

NHC-Liganden sind im Vergleich zu Phosphinliganden in der Regel stärker an das Rutheniumzentrum gebunden. Herrmann und Grubbs stellten Rutheniumkomplexe vor, die anstelle des Phosphinliganden einen zweiten NHC-Liganden tragen (Abbildung 10).⁵²⁻⁵³ Die beiden NHC-Liganden am Rutheniumzentrum sind jeweils identisch: Bei den Komplexen **9a** und **9b** handelt es sich um 1,3-Dialkylimidazol-2-ylidene, bei Komplex **10** um 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene.

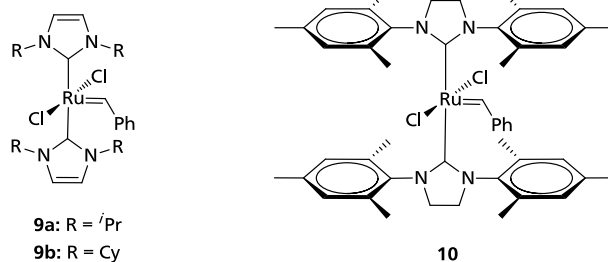


Abbildung 10: Symmetrische Ruthenium-Bis(NHC)komplexe nach Herrmann und Grubbs.

Beide Komplexe weisen lediglich moderate Aktivität in Olefinmetathesereaktionen auf, was durch die relativ stabile NHC-Ruthenium-Bindung und die damit einhergehende geringe Dissoziationstendenz der NHC-Liganden begründet werden kann.⁴³⁻⁴⁴ Ein Ruthenium-Präkatalysator mit zwei unterschiedlichen NHC-Liganden wurde von Plenio und Vorfalt synthetisiert (Abbildung 11).⁵⁴ Einer der beiden NHCs ist mit vier elektronenziehenden Nitrogruppen substituiert. Komplex **11** kann auch als (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplex bezeichnet werden.

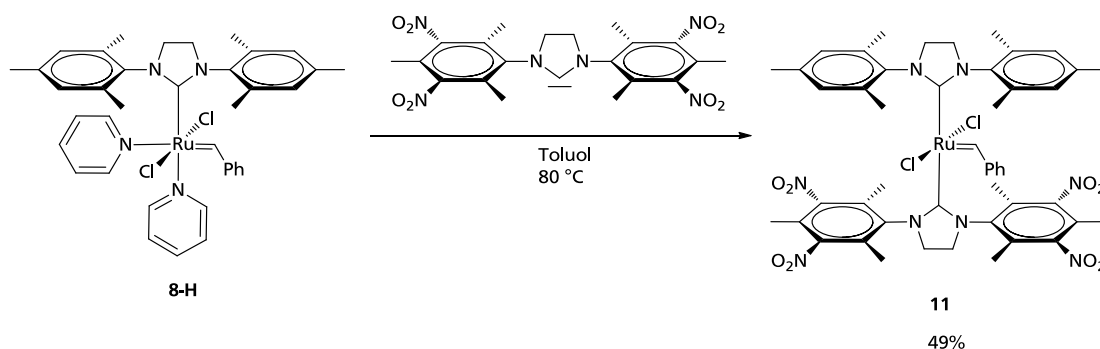


Abbildung 11: Synthese eines (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂-Benzylidenkomplexes.

Komplex **11** zeigt bemerkenswerte Aktivität in RCM-Reaktionen sterisch anspruchsvoller Olefine. Mit Grubbs II- und Grubbs-Hoveyda II-basierten Katalysatorsystemen werden typischerweise Katalysatorbeladungen von 5 mol% bei 60 °C bzw. 2.5 bis 5 mol% bei 80 °C Reaktionstemperatur eingesetzt, um praktisch quantitativen Umsatz zum RCM-Produkt zu erzielen.⁵⁵⁻⁵⁸ Unter gleichen Bedingungen können mit Komplex **11** bereits bei 0.25 bis 1 mol% Katalysatorbeladung exzellente Ausbeuten erzielt werden.

Das Elektronendonorvermögen des tetranitrosubstituierten NHC-Liganden wurde durch cyclovoltammetrische sowie IR-spektroskopische Messungen ermittelt.⁵⁴ Es liegt im Bereich von Triisopropylphosphin und Triethylphosphin, ist also erheblich niedriger als das herkömmlicher Imidazolidin-basierter NHC-Liganden.⁵⁹ Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass

der NHC_{ewg} als dissoziierender Ligand fungiert, um die katalytisch aktive Spezies zu bilden. Diese Theorie wird gestützt von Untersuchungen an fluoreszenz-markierten (SIMes)(NHC_{ewg}) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen: Ein (SIMes)(NHC_{ewg}) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplex mit einer Fluoreszenzmarkierung am SIMes-Liganden zeigt im Verlauf einer ROMP-Reaktion von Norbornen praktisch keinen Anstieg der Fluoreszenzintensität. Dies lässt darauf schließen, dass der fluoreszenzmarkierte SIMes-Ligand während der Metathese-Reaktion am Rutheniumzentrum gebunden bleibt, also nicht als Abgangsgruppe fungiert. Wird hingegen ein Bis(NHC)-Komplex mit fluoreszenzmarkiertem NHC_{ewg} eingesetzt, so ist bei der Umsetzung von Norbornen ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenzintensität zu beobachten, was auf die Dissoziation des fluoreszenzmarkierten NHC_{ewg} vom Rutheniumzentrum hindeutet. Die Aktivierung des (NHC)(NHC_{ewg}) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexes erfolgt demnach durch Dissoziation des NHC_{ewg} -Liganden.

1.2.6. Rutheniumkomplexe mit chelatisierendem Alkylidenliganden

Ausgehend vom Grubbs-Komplex zweiter Generation gelang Hoveyda die Synthese eines bis heute sehr populären Olefinmetathese-Katalysators: Durch Reaktion des Komplexes **6** mit 2-Isopropoxystyrol konnte der Ruthenium-O-Chelatkomplex **12** dargestellt werden (Abbildung 12).⁶⁰⁻⁶¹ Kurze Zeit später veröffentlichte Blechert ebenfalls die Synthese des Komplexes **12**.⁶²

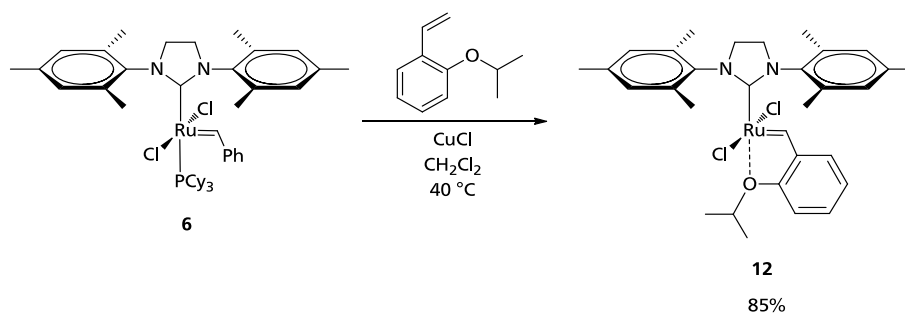
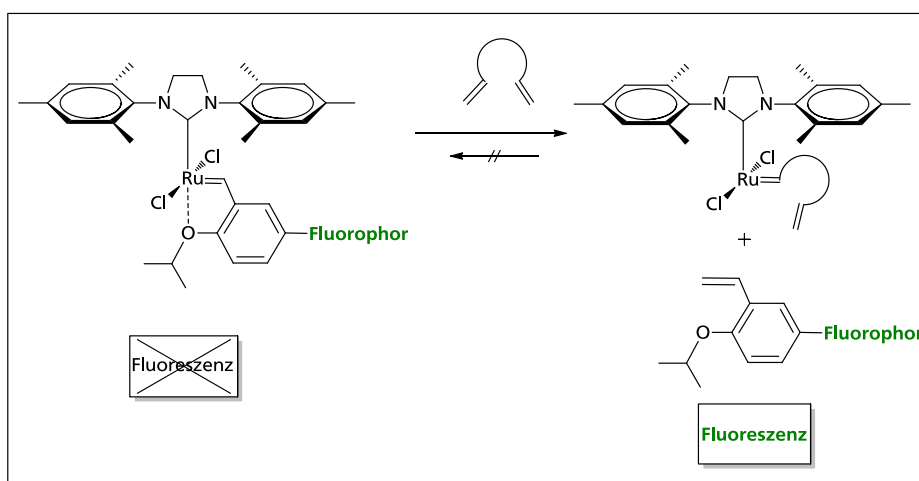


Abbildung 12: Darstellung der Grubbs-Hoveyda-Komplexe erster und zweiter Generation.

Komplex **12**, auch als Grubbs-Hoveyda-Komplex zweiter Generation (kurz: Grubbs-Hoveyda II) bezeichnet, weist eine hohe Stabilität in Lösungsmitteln und in Gegenwart funktioneller Gruppen auf - bei gleichzeitig hoher katalytischer Effizienz in CM- und RCM-Reaktionen. Seine relativ geringe Initiierungsgeschwindigkeit macht ihn jedoch ungeeignet für die Synthese von ROM-Polymeren mit kleinen PDI. Komplex **12** wird in der Literatur häufig als „Boomerang“-Katalysator bezeichnet. Der Grund dafür liegt in der von Hoveyda aufgestellten Hypothese, dass der nach der Initiierung vom Rutheniumzentrum dissoziierte

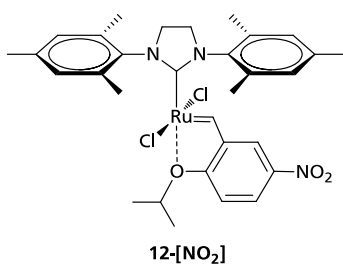
Isopropoxybenzylidenligand im Verlauf der Katalyse wieder an das Rutheniumzentrum koordiniert und so den Ausgangskomplex zurückbildet (sog. „Boomerang“- oder „Release-Return“-Mechanismus). Als Indiz dafür diente u. a. die Tatsache, dass ein Großteil des Komplexes **12** nach vollständigem Substratumsatz in der Reaktionsmischung gefunden werden konnte. Diese These konnte jedoch in einer fluoreszenzspektroskopischen Studie von Vorfalt und Plenio⁶³ nicht bestätigt werden (Schema 3): Eine Lösung des Grubbs-Hoveyda II-Komplexes mit Fluorophor-markiertem Benzylidenetherliganden zeigt aufgrund der Quenching-Eigenschaft des Rutheniumzentrums nur ein schwaches Fluoreszenzsignal. Infolge der Initiierung des Komplexes in einer RCM-Reaktion, z. B. der RCM von Diethyldiallylmalonat, dissoziiert der Fluorophor-markierte Isopropoxybenzylidenligand vom Rutheniumzentrum („Release“). Dieser „Release“ sorgt für die Ausbildung eines intensiven Fluoreszenzsignals im Reaktionsgemisch, das im Verlauf der Reaktion einen Sättigungswert erreicht. Die beobachtete nahezu konstante Fluoreszenzintensität spricht gegen einen „Return“ des Benzylidenetherliganden. Weitere spektroskopische Untersuchungen unterstützen diese These.⁶³



Schema 3: Untersuchung des "Release-Return"-Mechanismus durch Plenio.

Es ist weiterhin davon auszugehen, dass bei Einsatz von Katalysatorbeladungen im Bereich mehrerer mol% nur ein kleiner Teil des Katalysators initiiert und in den Katalysezyklus eintritt, während der Rest des Komplexes nicht reagiert und daher nach Abschluss der katalytischen Umsetzung unverändert wiedergefunden werden kann.

Basierend auf dem Hoveyda-Komplex zweiter Generation entwickelte Grela den mit einer elektronenziehenden Nitrogruppe substituierten Komplex **12**-[NO₂].⁶⁴ Dieser Komplex zeichnet sich durch eine höhere katalytische Aktivität gegenüber dem Hoveyda-Komplex



zweiter Generation aus, die auf die schnellere Initiierung des Präkatalysators zurückzuführen ist. Weitere Varianten des Grubbs-Hoveyda-Komplexes zweiter Generation werden im Kapitel 3.2.2 diskutiert.

Der formale Ersatz des Alkoxybenzyliden-Liganden im Hoveyda-Komplex zweiter Generation durch einen Thioetherbenzyliden-Liganden führte zu den von Lemcoff vorgestellten Komplexen **13** (s. Abbildung 13).⁶⁵

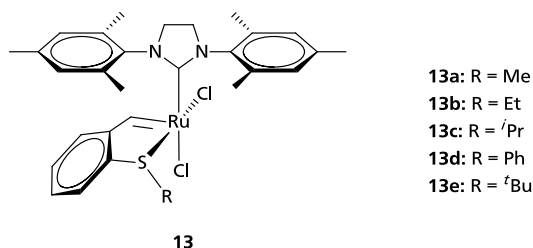
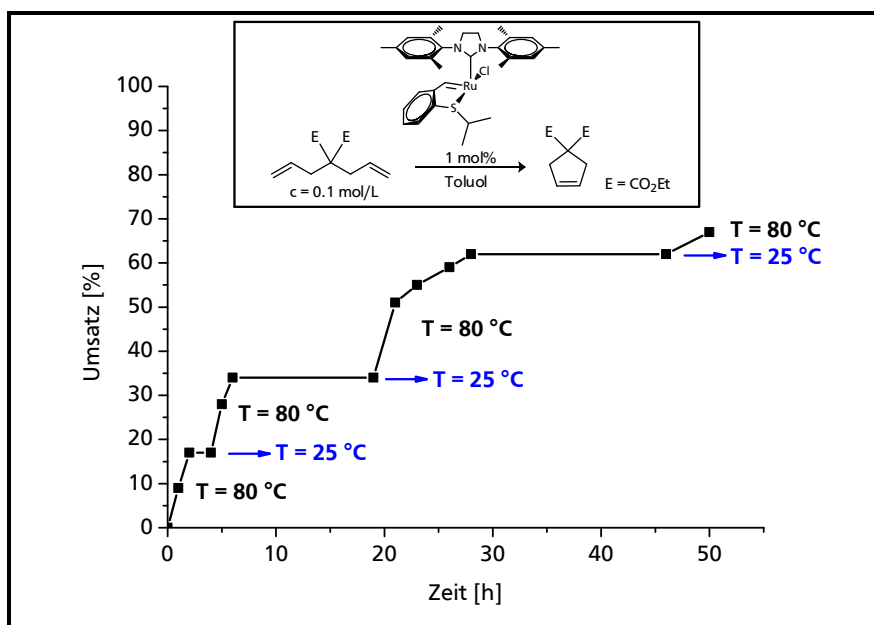


Abbildung 13: Ru(NHC)-Komplexe mit chelatisierendem Thioetherbenzyliden-Liganden.

Komplex **13c** weist eine *cis*-Dichlorokonfiguration auf und zeigt sowohl in der Ringschlussmetathese-Reaktion von DEDAM⁶⁵ als auch in ROMP-Reaktionen⁶⁶ thermisch schaltbares Verhalten. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur wird der bei Raumtemperatur inaktive (= latente) Komplex für die Umsetzung des jeweiligen Substrats aktiviert, bei Abkühlung auf Raumtemperatur endet die katalytische Umsetzung sehr schnell (s. Schema 4).



Schema 4: Thermisch schaltbare RCM von DEDAM mit Komplex **13c**.

Die Steigerung des sterischen Anspruchs des Restes R (von Me über ⁱPr zu ^tBu, s. Abbildung 13) führt zu einer Verringerung der zur Aktivierung des Komplexes nötigen Reaktionstemperatur.⁶⁷ Dies wird darauf zurückgeführt, dass mit größer werdendem sterischen Anspruch des Alkylrestes R das Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Dichlorokonfiguration zunehmend auf die Seite des aktiveren *trans*-Isomers verschoben wird. Die Umwandlung der *cis*- in die *trans*-Konfiguration kann nicht nur thermisch sondern auch durch Einstrahlung von UV-Licht ausgelöst werden.⁶⁸

Bei den ersten literaturbekannten (NHC)Ru(L)Cl₂(CHR)-Komplexen mit Stickstoffchelatisierendem Alkyliden ist das chelatisierende Stickstoffatom in ein aromatisches System integriert. Derartige Komplexe wurden u. a. von Grubbs vorgestellt (Abbildung 14).⁶⁹ Komplex **14-*trans*** weist eine *trans*-Dichlorokonfiguration auf und initiiert in Metathesereaktionen wie der ROMP von Dicyclopentadien deutlich schneller als das *cis*-Isomer **14-*cis***. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der *trans*-Effekt des NHC-Liganden die Dissoziation des *trans*-ständigen Pyridinliganden und damit die Initiierung des Präkatalysators begünstigt. Ist der Pyridinligand *cis* zum NHC-Liganden angeordnet (wie in Komplex **14-*cis***), kommt der *trans*-Effekt des NHC-Liganden nicht zum Tragen. Komplex **14-*trans*** kann durch Reaktion des Grubbs-Komplexes zweiter Generation mit *N*-But-3-enylpyridin bei 40 °C innerhalb von 30 min isomerenrein erhalten werden (s. Abbildung 14). **14-*trans*** wandelt sich bei 40 °C in Lösung innerhalb mehrerer Tage zu 78% in das *cis*-Isomer um.

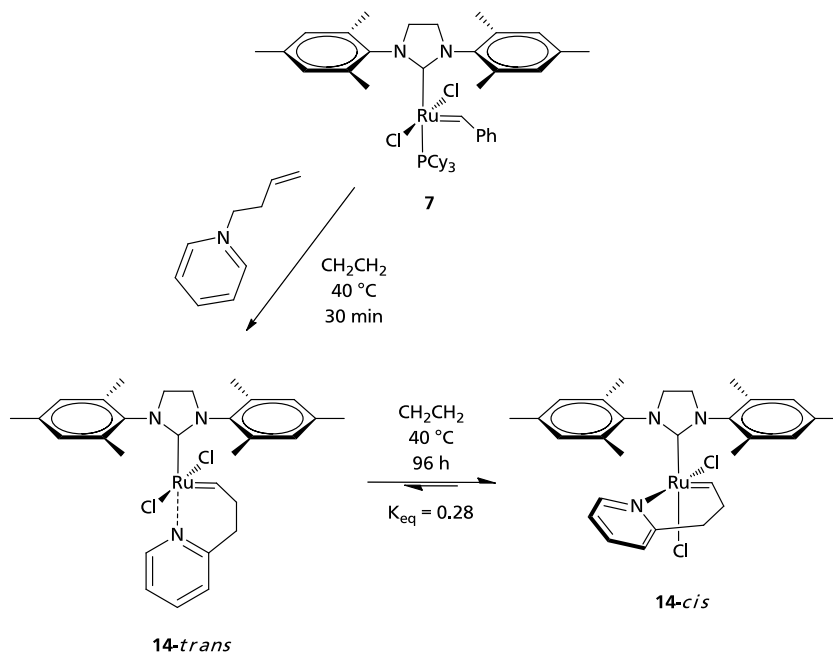


Abbildung 14: Isomere Pyridinylalkylidenkomplexe **14-*trans*** und **14-*cis***.

Der isomerenreine Komplex **14-*cis*** bildet unter identischen Bedingungen das gleiche Isomerengemisch. **14-*trans*** und **14-*cis*** liegen also im Gleichgewicht vor ($K_{eq(40\text{ °C})} = 0.28$). Das *cis*-Isomer wird als das thermodynamisch begünstigte Produkt beschrieben.

Die von Grela und Slugovc vorgestellten Quinolin- und Quinoxalin-Komplexe **15** und **16** wurden, analog zu Komplex **14-*trans***, zunächst in der *trans*-Dichlorokonfiguration isoliert.⁷⁰⁻⁷¹ Auch sie wandeln sich in Lösung zu den thermodynamisch stabileren *cis*-Isomeren um (s. Abbildung 18). Sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Dichlorokomplexe zeigen in ROMP-Reaktionen von Norbornenderivaten latentes Verhalten: Bei Raumtemperatur kann das Reaktionsgemisch aus Lösungsmittel, Monomer und Initiator über Wochen ohne beobachtbare Polymerisation gelagert werden. Bei erhöhten Temperaturen werden die Rutheniumkomplexe thermisch aktiviert und können so die ROMP-Reaktion katalysieren.

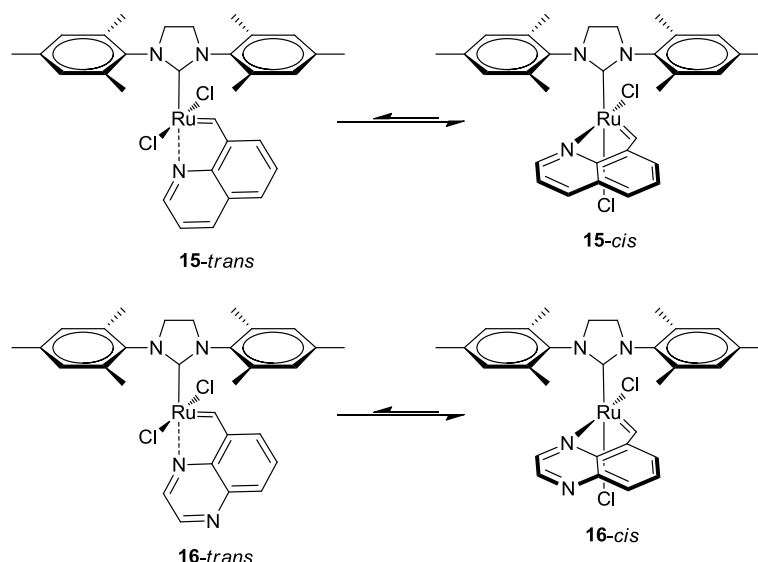
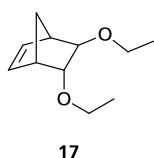


Abbildung 15: *Cis/trans*-Isomerie von Quinolin- und Quinoxalin-Ru-Chelatkomplexen.



Zur Differenzierung der Aktivität der Komplexe wurden DSC-Messungen durchgeführt. Dazu wurden die Komplexe **15** und **16** in reinem ROMP-Monomer **17** gelöst und die onset-Temperatur der freiwerdenden Polymerisationswärme bestimmt.⁷¹ Diese liegt im Falle von **15-*cis*** (118 °C) deutlich höher als die des *trans*-Isomers (84 °C). Der Vergleich von **16-*cis*** (81 °C) und **16-*trans*** (79 °C) zeigt einen geringeren Einfluss der stereochemischen Anordnung des Chelatliganden auf die ROMP-Aktivität des Ruthenium-Präkatalysators.

Der Vergleich der Metathese-Aktivität von Ruthenium-*N*-Chelatkomplexen mit exocyclischen (**18**) und endocyclischen (**19**) Iminliganden (Abbildung 16) zeigt deutliche Unterschiede: Während die Komplexe **18** bereits bei 10 °C eine relativ hohe Aktivität in der RCM von

Diethyldiallylmalonat aufweisen, zeigen die Komplexe **19** unter identischen Bedingungen erst bei 40 °C vergleichbare Aktivität.⁷²

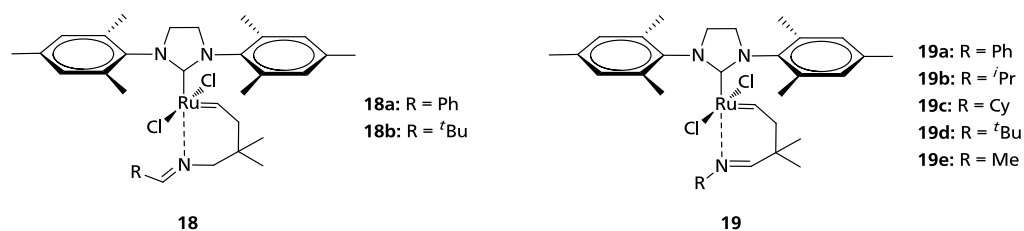


Abbildung 16: Ru-*N*-Chelatkomplexe mit exo- und endozyklischen Iminliganden.

Zudem zeigen die Komplexe **19** im Unterschied zu den Komplexen **18** thermisch schaltbares Verhalten in der ROMP von DCPD. Dieser Aktivitätsunterschied kann auf sterische Interaktionen zwischen den exocyclischen Iminsubstituenten und den Chlorid-Liganden am Rutheniumzentrum zurückgeführt werden. Durch diese sterische Hinderung wird die Ru-N-Bindung geschwächt und die Aktivität der exo- im Vergleich zu den endo-Komplexen erhöht. Die Abstufung der Initiierungsgeschwindigkeiten der Komplexe **19a-e** in der Reihe **19a** > **b** > **c** > **d** > **e** wird auf die Kombination aus sterischen Einflüssen des Restes R und der Donorstärke des Imins zurückgeführt: Der am stärksten elektronenziehende Ph-Substituent ergibt den am schnellsten initiiierenden, der kleinste Alkylsubstituent (R=CH₃) den am langsamsten initiiierenden Komplex.

Die Metathese-Aktivität von (NHC)RuCl₂(=CHR)-Komplexen mit Stickstoff-chelatisierendem Alkylden kann nicht nur sterisch sondern auch elektronisch beeinflusst werden. Dies zeigen Reaktivitätsstudien der elektronisch variierten Komplexe **20** mit *N,N*-Dialkylsubstitutionsmuster am Stickstoff-Donoratom (Abbildung 17): Die elektronendonierend bzw. elektroneutral substituierten Komplexe **20-OMe** und **20-H** zeigen keinen Umsatz von Diethyldiallylmalonat zum RCM-Produkt, während mit Komplex **20-NO₂** unter gleichen Bedingungen ein Umsatz von 93 % erzielt werden kann.⁷³ Die Funktionalisierung des Styrolfragments mit elektronenziehenden Substituenten in *para*-Stellung zum *N*-Donoratom führt offenbar zu einer Schwächung der *N*-Ru-Bindung und damit zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung des Präkatalysators. Das gleiche Prinzip wurde von Grela bereits bei seiner modifizierten Variante des Grubbs-Hoveyda-Komplexes zweiter Generation **12-[NO₂]** angewandt.⁶⁴

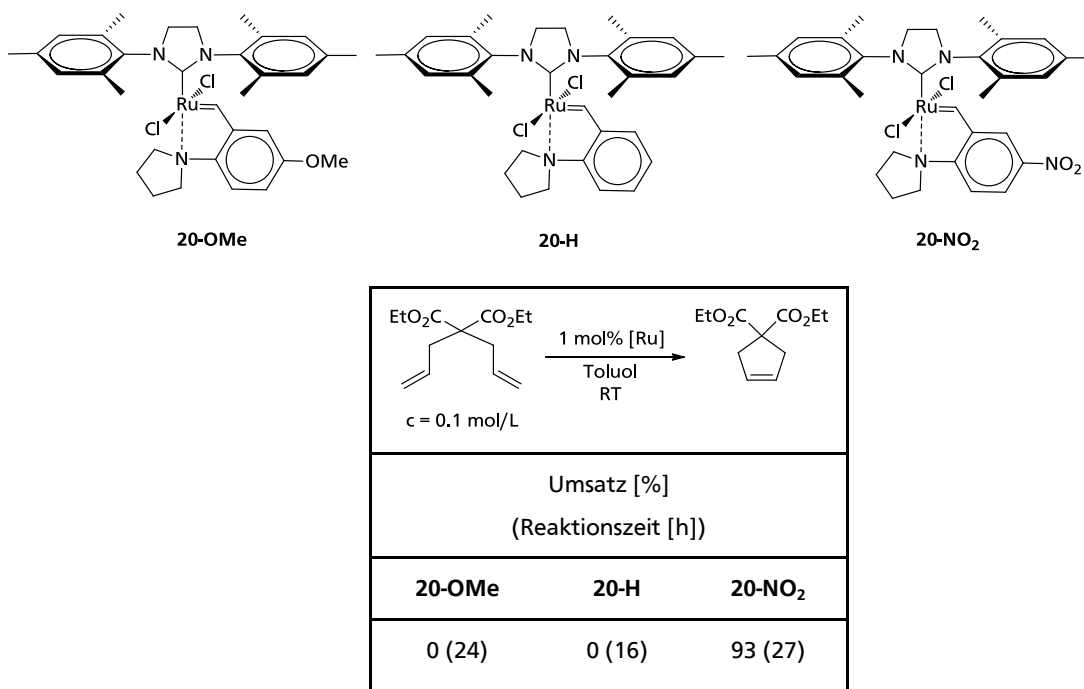


Abbildung 17: Elektronisch variierte Ru-N-Chelatkomplexe mit *N,N'*-Dialkylsubstitution und deren RCM-Aktivität.

1.2.7. Variation der Alkyldeneinheit in Ruthenium-basierten Präkatalysatoren

Unter Modifikation der Alkyldeneinheit eines Ruthenium-basierten Präkatalysators für die Olefinmetathese versteht man die formale Variation der Reste R_1 und R_2 an der Ruthenium-Kohlenstoffdoppelbindung.⁴⁶⁻⁴⁷ Bei Ruthenium-Benzylidenkomplexen ist $R_1 = \text{H}$ und $R_2 = \text{Ph}$. Die Benzylidenkomplexe sind aus wissenschaftlicher und anwendungstechnischer Sicht die wichtigsten und am weitesten verbreiteten Ruthenium-Alkyldenenkomplexe. Die Grubbs-Komplexe zweiter ($L = \text{PCy}_3$) und dritter Generation ($L = \text{Pyridin}$) sind dieser Komplexklasse zuzuordnen (s. Kapitel 1.3).

R_1 und R_2 können auch Bestandteile eines annelierten aromatischen Systems wie im Falle der populären $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(\text{L})(=\text{Ind})$ -Komplexe sein ($=\text{Ind}$ entspricht 3-Phenylindenylid-1-en). Wichtige Vertreter dieser Komplexklasse sind die von Nolan entwickelten $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(=\text{Ind})$ -Komplexe **21**⁷⁴, **22**⁷⁴, **23**⁷⁵ und **24**⁷⁶ sowie die von Slugovc und Nolan vorgestellten $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(\text{Py})(=\text{Ind})$ -Komplexe **25**⁷⁷ und **26**⁷⁸ (Abbildung 18).

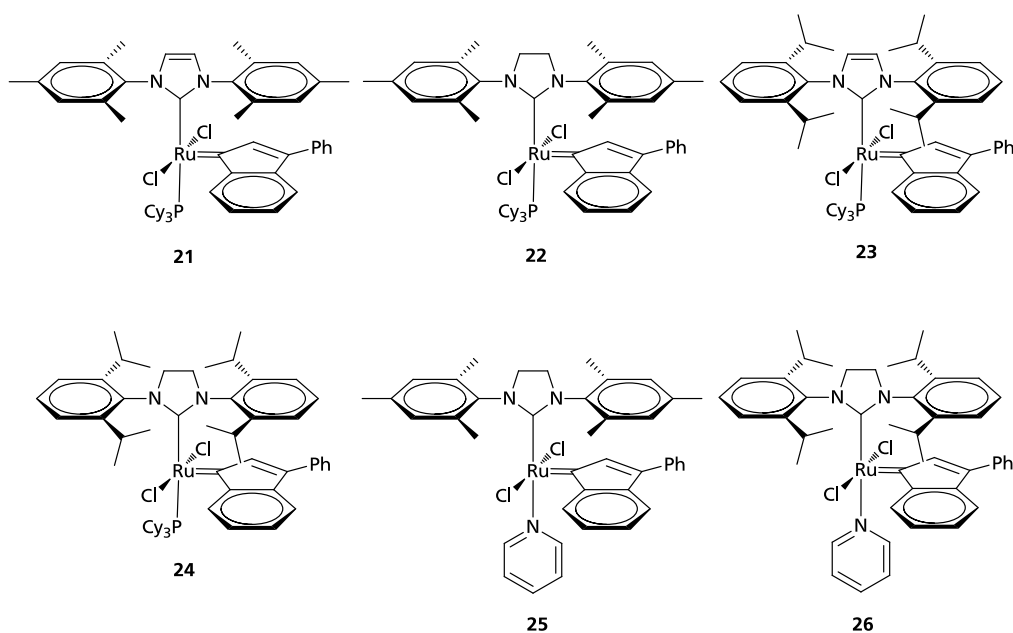


Abbildung 18: (NHC)RuCl₂(L)(=Ind)-Komplexe.

Einen synthetischen Zugang zu Indenylidenkomplexen eröffnet die Umsetzung von Dichlorotris(triphenylphosphin)ruthenium(II) mit 1,1-Diphenyl-2-propyn-1-ol (Abbildung 19). Der dabei entstehende Bis(triphenylphosphin)ruthenium-Indenylidenkomplex **27** wird direkt mit Tricyclohexylphosphin umgesetzt, wobei der Grubbs I-analoge Bis(tricyclohexylphosphin)-Indenylidenkomplex **28** erhalten wird.⁷⁹ Im Unterschied zur Grubbs I-Synthese wird bei der Darstellung des Komplexes **28** der Einsatz des potentiell explosiven Carben-Precursors Phenyl diazomethan vermieden (vgl. Abbildung 5).

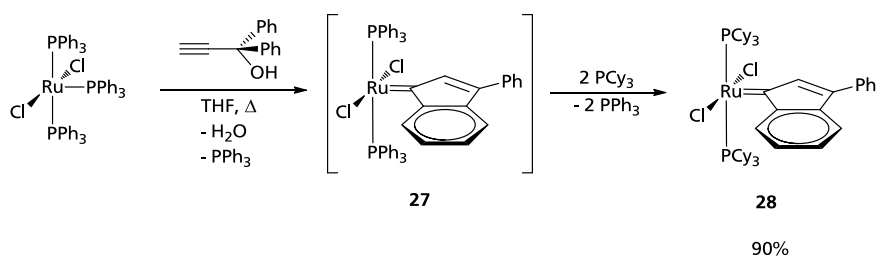


Abbildung 19: Synthese eines Grubbs I-analogen Indenylidenkomplexes.

Sowohl Komplex **27** als auch Komplex **8** können als Ausgangsstoffe für die Synthese von (NHC)RuCl₂(L)(=Ind)-Komplexen mit L = PCy₃ oder L = Pyridin dienen (Abbildung 20). Der Ersatz des ersten Tricyclohexylphosphin- durch einen NHC-Liganden gelingt klassischerweise durch Umsetzung des Komplexes **28** mit dem NHC-Liganden (i. d. R. SImes oder SIPr). Weitere Umsetzung mit Pyridin führt dann zu den Monopyridinkomplexen **25** bzw. **26**. Eine vereinfachte, PCy₃-freie Syntheseroute zu diesen Monopyridinkomplexen wurde kürzlich von

Nolan et al. publiziert: Der relativ leicht zugängliche Ruthenium-bis(triphenylphosphin)-Indenylidenkomplex **27** wird zunächst mit freiem NHC und dann *in situ* zum Pyridinkomplex umgesetzt.⁸⁰ Die Verwendung des teuren Tricyclohexylphosphinkomplexes **28** entfällt, wodurch die Synthese von **25** bzw. **26** erheblich preiswerter wird.

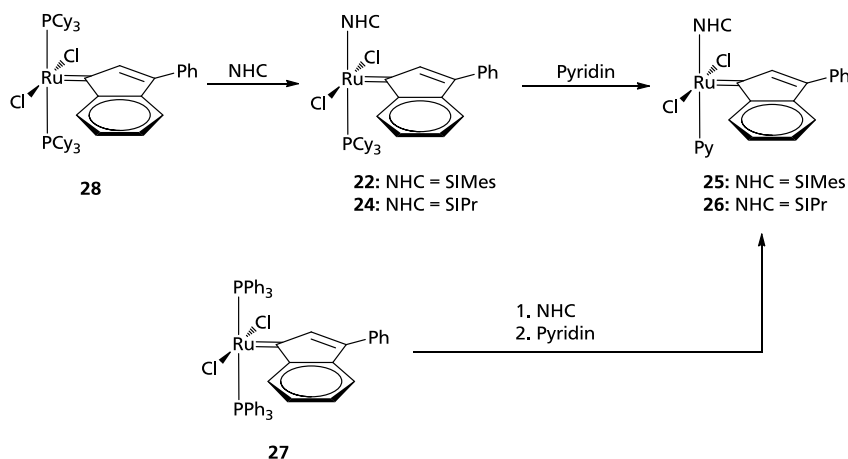


Abbildung 20: Syntheserouten zu (NHC)RuCl₂(Py)(=Ind)-Komplexen.

Im Vergleich zu den analogen Benzylidenkomplexen zeigen Indenylidenkomplexe in der Regel höhere thermische Stabilität sowie geringere Initiierungsgeschwindigkeiten.⁴⁶ Durch Variation der Ligandensphäre der Ruthenium-Indenylidenkomplexe können diese Unterschiede jedoch stark verringert werden: Die leichte Dissoziation labil gebundener Pyridin-Liganden befähigt die Komplexe **25** und **26** zu sehr schneller Initiierung, vergleichbar dem Grubbs-Komplex dritter Generation. Dies kann zur lebenden ROMP von Norbornenderivaten genutzt werden, wobei Polydispersitätsindices (PDI) von bis zu 1.06 erreicht werden können.⁷⁷

Weitere (NHC)RuCl₂(=CHR)-Varianten sind Vinylcarben-, Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe wie beispielsweise **29**,⁸¹ **30**,⁵³ **31a-c**,⁸² **32**⁸³ und **33**⁸⁴ (Abbildung 21). Diese (NHC)RuCl₂(=CR₁R₂)-Komplexe weisen in der Regel geringere katalytische Aktivitäten auf als die bereits vorgestellten Benzyliden- und Indenylidenkomplexe und werden daher kaum in technischen Verfahren oder komplexen organischen Synthesen eingesetzt.

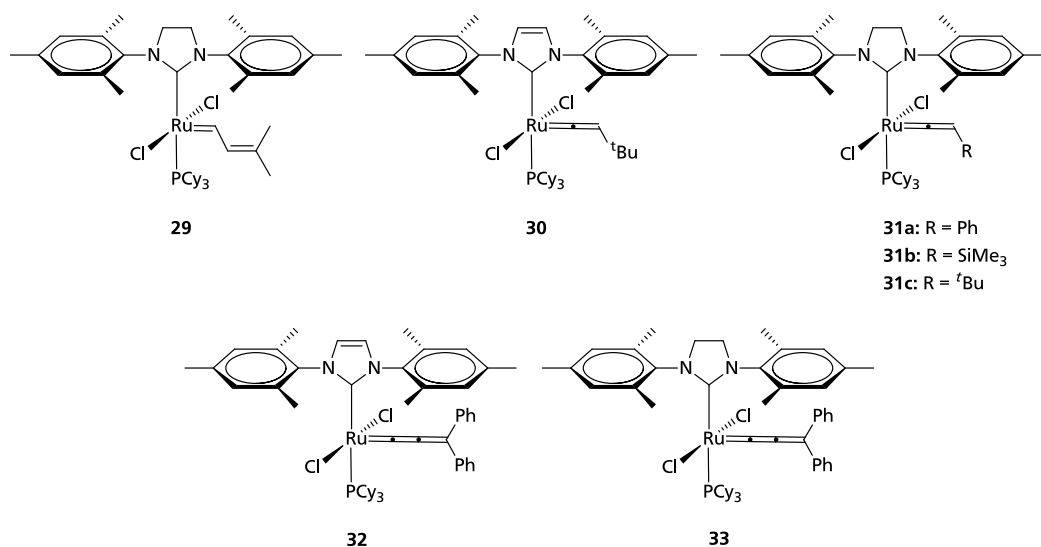


Abbildung 21: Vinylcarben-, Vinyliden- und Allenylidenkomplexe.

1.2.8. Variation der anionischen Liganden in (NHC)Ru(L)X₂(=CHR)-Komplexen

Basierend auf den klassischen Grubbs II-, Grubbs III- und Grubbs-Hoveyda-Komplexen konnten durch Ersatz der anionischen Chlorid-Liganden eine Reihe neuartiger (NHC)RuX₂(=CHR)-Komplexe dargestellt werden.^{45, 48} Die Synthese von Dibromid- und Diiodidkomplexen erfolgt durch Umsetzung der Dichlorid-Komplexe mit einem Überschuss an Natrium Salz des entsprechenden Halogenids (s. Abbildung 22).

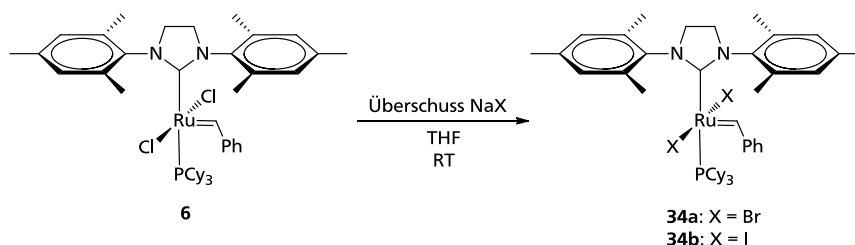


Abbildung 22: Synthese von Diobrom- und Diodkomplexen aus Grubbs II.

Die erhaltenen Komplexe **34a** und **34b** zeichnen sich gegenüber dem Dichloridkomplex durch erhöhte Initiierungsgeschwindigkeiten in Olefinmetathesereaktionen aus, wobei der Diiodidkomplex **34b** am schnellsten initiiert.⁴² Dies wird durch den zunehmenden sterischen Anspruch der anionischen Liganden in der Reihe Cl < Br < I begründet.

Die in der Literatur als Pseudo-Halogenidkomplexe bezeichneten Isocyanat-, Isothiocyanat-, Nitrat-, Carboxylat- und Sulfonatkomplexe **35a-c** und **36a-f** wurden durch Umsetzung von Grubbs III- bzw. Grubbs-Hoveyda-Komplexen mit den entsprechenden Silber- oder Thalliumsalzen synthetisiert (Abbildung 23). Diese Komplexe konnten erfolgreich als

Präkatalysatoren in RCM-, CM- und ROMP-Reaktionen eingesetzt werden.⁴⁸ Die CM- und RCM-Aktivität der Carboxylat-, Sulfonat- und Isocyanat-Komplexe liegt etwa im Bereich der analogen Dichlorokomplexe, Isothiocyanat-Komplexe zeigen eine deutlich geringere katalytische Effizienz.^{45, 85}

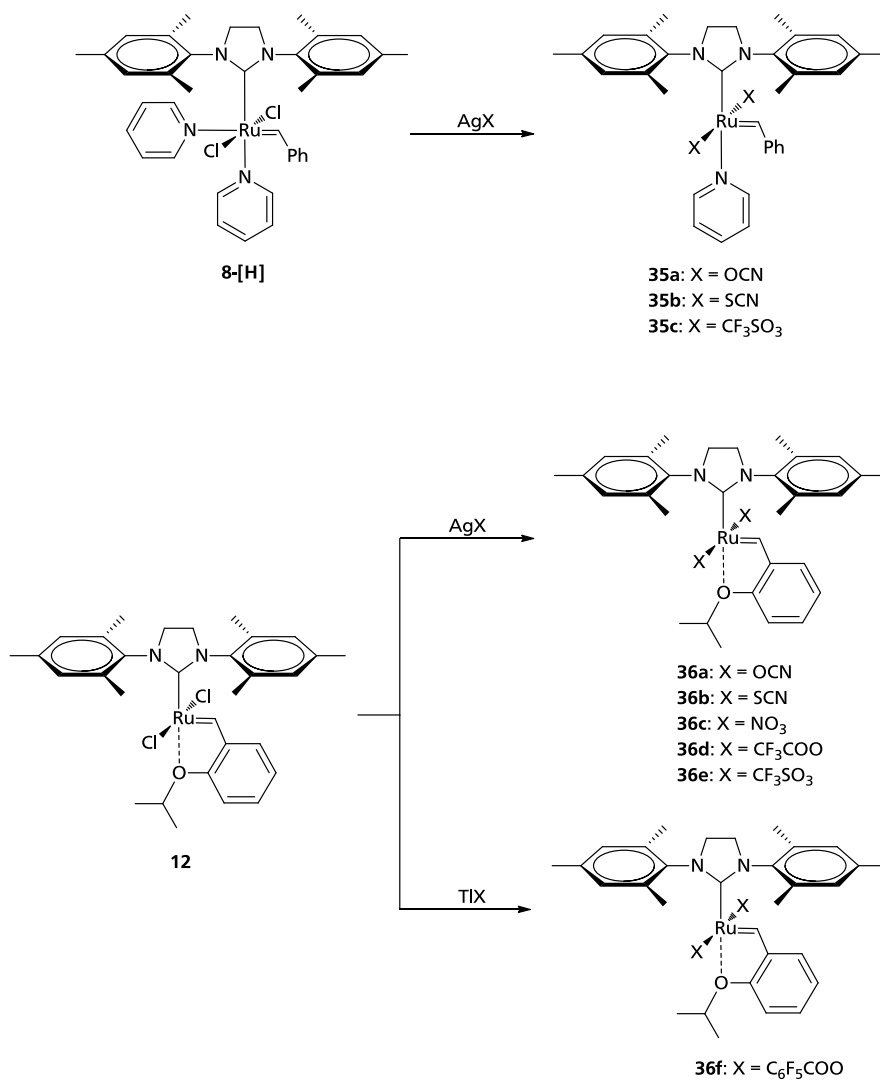


Abbildung 23: Synthese von (NHC)RuX₂(L)(=CHR)-Komplexen mit Pseudo-Halogenidliganden.

1.2.9. Sterische und elektronische Modifikationen von NHC-Liganden in (NHC)Ru(L)Cl₂(=CHR)-Komplexen

Der Grubbs II-Komplex **6** sowie der Grubbs-Hoveyda II-Komplex **12** tragen einen SIMes-Liganden. Basierend auf dieser NHC-Ruthenium-Grundstruktur wurden zahlreiche Variationen hinsichtlich sterischer und elektronischer Eigenschaften des an das Rutheniumzentrum koordinierenden NHC-Liganden publiziert. Diese Variationen des NHC-Liganden sind oft mit einer massiven Änderung der katalytischen Aktivität sowie der Stabilität

des Rutheniumkomplexes verbunden. Sie lassen sich konzeptionell in sterische und elektronische Modifikationen unterteilen.

a) Sterische Modifikationen

Die von Grubbs vorgestellten Komplexe **37** und **38** tragen NHC-Liganden mit *ortho*-Tolylsubstitution und damit geringerem sterischen Anspruch als im Falle des SIMes-Liganden in den analogen Komplexen **6** und **12** (Abbildung 24).⁵⁵

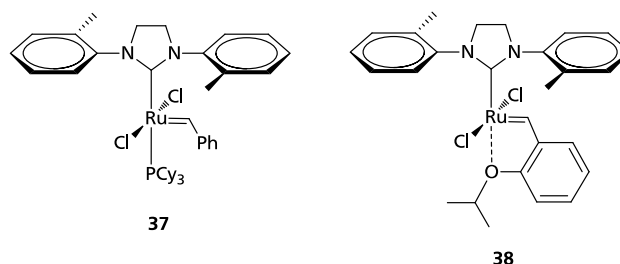


Abbildung 24: Ruthenium-NHC-Komplexe mit *o*-Tolylsubstitution.

Diese Komplexe zeichnen sich im Vergleich zu ihren SIMes-Analoga durch erhöhte Aktivität bei der Bildung tetrasubstituierter Olefine mittels RCM dimethylsubstituierter Diene (Abbildung 25) aus.⁵⁵ Sterisch anspruchsvolle Diene gelten als schwer umzusetzende Substrate und stellen hohe Anforderungen an Aktivität und Stabilität eines Metathese-Katalysators.

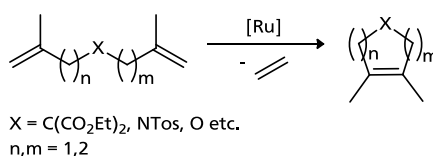


Abbildung 25: RCM sterisch anspruchsvoller Diene.

Komplex **37** zeigt eine schnellere Umsetzung des RCM-Modellsubstrats Diethyldimethallylmalonat im Vergleich zu Komplex **38**, weist allerdings auch eine etwas geringere Stabilität auf. Nach einer Stunde erfolgt mit Komplex **37** im Gegensatz zu Komplex **38** praktisch keine Umsetzung des Substrates mehr.

Die hohe katalytische Aktivität der Komplexe **37** und **38** hinsichtlich der Bildung tetrasubstituierter Olefine durch RCM wird darauf zurückgeführt, dass im NHC-Liganden eine relativ ungehinderte Rotation des aromatischen Ringes um die *N*-Arylbindung erfolgen kann: Nähert sich ein sterisch anspruchsvolles Olefin im Verlauf der Reaktion an das Rutheniumzentrum an, so können die *o*-Tolylgruppen durch Rotation um die *N*-Arylbindung

einer für das Durchlaufen des Katalysezyklus ungünstigen sterischen Anordnung ausweichen.⁸⁶ Durch sterisch weniger belastete NHC-Liganden kann ein sterisch anspruchsvolles Olefin mehr Raum um das Rutheniumzentrum beanspruchen. Diese Situation wird im Hinblick auf die Aktivität des Katalysators als sehr günstig beurteilt.

Ist der sterische Anspruch des NHC-Liganden zu gering, kann dies zu einer Destabilisierung des (NHC)RuCl₂(=CHR)-Komplexes führen: Blechert et al. zeigten, dass ein Ruthenium-NHC-Komplex ohne Alkylsubstituenten am aromatischen Ring (**39**) in Gegenwart von Sauerstoff sehr leicht eine C-H-Aktivierungsreaktion eingeht, wobei der Metathese-inaktive Komplex **40** entsteht (Abbildung 26).⁸⁷ Begünstigt wird diese Desaktivierungsreaktion durch die Tatsache, dass die CH-Gruppe mit sp²-hybridisiertem Kohlenstoffatom in der 2-Arylposition deutlich leichter eine C-H-Insertionsreaktion eingeht als eine *ortho*-ständige Methylgruppe mit sp³-hybridisiertem Kohlenstoffatom.

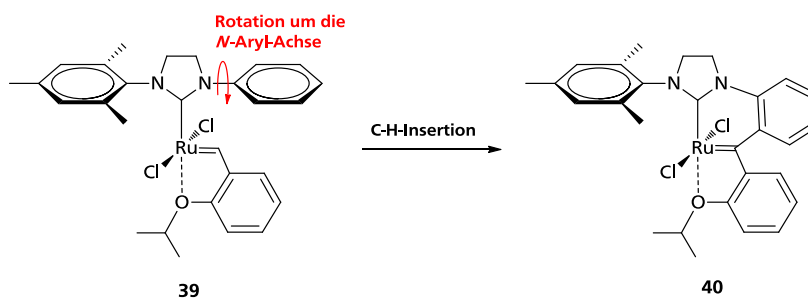


Abbildung 26: Intramolekulare C-H-Insertion eines Ru(NHC)-Komplexes.

Voraussetzung für die C-H-Aktivierung ist eine Rotation des unsubstituierten Arylrings um die N-Arylbindung in Richtung des Rutheniumzentrums, so dass die intramolekulare C-H-Insertion erfolgen kann. Auf Grundlage dieser Überlegungen stellte Grubbs die Komplexe **41** und **42** vor (Abbildung 27).⁸⁸

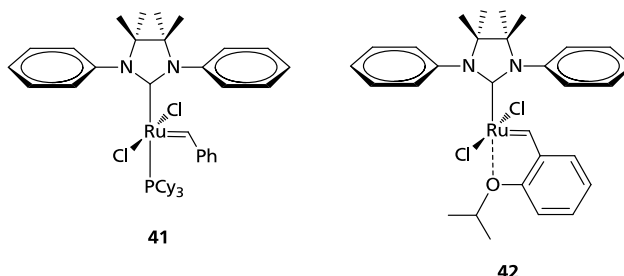
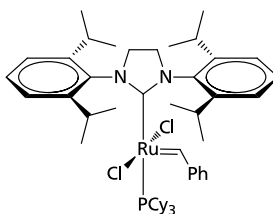


Abbildung 27: Ruthenium-Komplexe mit NHC-Rückgrat-Substitution.

Die Alkylsubstituenten am NHC-Rückgrat bewirken eine gehinderte Rotation um die N-Arylbindung, erschweren damit die C-H-Insertion und erhöhen die Stabilität der Komplexe.

Tatsächlich ist Komplex **42** einer der effizientesten RCM-Katalysatoren, auch in der RCM sterisch anspruchsvoller Olefine wie Diethyldimethallylmalonat.⁸⁹

Der Komplex **43**⁹⁰ trägt anstelle des SIMes-Liganden einen mit insgesamt vier Isopropylgruppen in den *ortho*-Positionen der aromatischen Ringe substituierten NHC-Liganden (Abbildung 28). Dieser sterisch anspruchsvolle NHC-Ligand wird in der Literatur häufig als SIPr-Ligand bezeichnet. Auch die bereits in Abbildung 18 vorgestellten Komplexe **24** und **26** tragen diesen Liganden.



43

Abbildung 28: Grubbs-Komplex zweiter Generation mit sterisch anspruchsvollem SIPr-Liganden.

Komplex **43** weist in der Selbstmetathese von 1-Octen (Abbildung 29) eine 6-fach höhere Turnover Number (TON) auf als der Grubbs-Komplex zweiter Generation **6**.⁹⁰

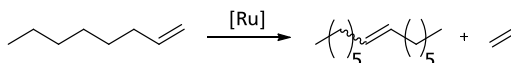


Abbildung 29: Selbstmetathese von 1-Octen.

In der RCM von DEDAM weist Komplex **43** gegenüber Komplex **6** eine deutlich erhöhte Initiierungsgeschwindigkeit auf.⁵¹ Bei Betrachtung der RCM sterisch anspruchsvoller Substrate wie Diethyldimethallylmalonat (vgl. Abbildung 25) zeigt Komplex **43** im Vergleich zu **6** jedoch eine geringere Aktivität. Dies wird auf die geringere Stabilität von **43** gegenüber **6** zurückgeführt.^{51, 91} Offensichtlich bewirkt der höhere sterische Anspruch des NHC-Liganden im Komplex **43** im Vergleich zu **6** einerseits eine Erhöhung der Initiierungsgeschwindigkeit, andererseits aber eine Reduzierung der Stabilität des Komplexes.

Anhand einer ausführlichen Studie des Einflusses von NHC-Rückgrat- und Arylsubstitution auf Katalysatoraktivität und -stabilität^{45, 89} zog Grubbs folgende Schlüsse:

- Sterisch wenig anspruchsvoll substituierte N-Aryl-Systeme am NHC führen zu erhöhter Katalysatoraktivität und verminderter Katalysatorstabilität.

- Mit zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten am NHC-Rückgrat steigt die Lebenszeit des Katalysators, während die Geschwindigkeit der Metathesereaktion abnimmt.
- Die Bedeutung von Katalysatoraktivität und -stabilität hängt stark von den sterischen Bedingungen der jeweiligen RCM-Reaktion ab: Während für sterisch wenig anspruchsvolle Substrate (z. B. Diethyldiallylmalonat) eine hohe Katalysatorstabilität für hohe Umsätze bei geringer Katalysatorbeladung wichtig zu sein scheint, kommt bei sterisch anspruchsvollen Substraten (z. B. Diethyldimethallylmalonat) unter den angewendeten Reaktionsbedingungen der Katalysatoraktivität eine größere Bedeutung zu als der Katalysatorstabilität.

b) Elektronische Modifikationen

In Arbeiten von Plenio, Süssner und Leuthäuser wurde gezeigt, dass sich (NHC)Ru-Komplexe des Grubbs II- und des Grubbs-Hoveyda-Typs durch Variation des Restes R in *para*-Position der aromatischen Ringe am NHC-Liganden systematisch elektronisch variieren lassen (Abbildung 30).⁹²⁻⁹³ Im Falle der Grubbs II-Komplexe wurden sowohl Komplexe mit gesättigtem als auch ungesättigtem NHC-Liganden untersucht.

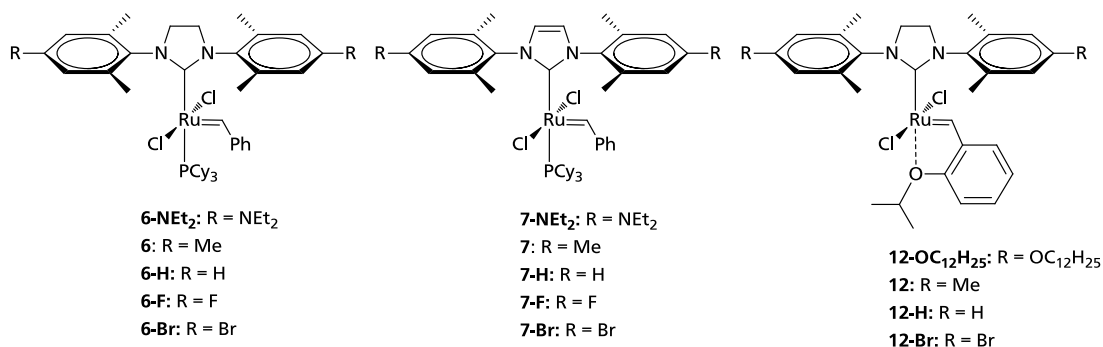


Abbildung 30: Elektronisch variierte Grubbs II- und Grubbs-Hoveyda-Komplexe.

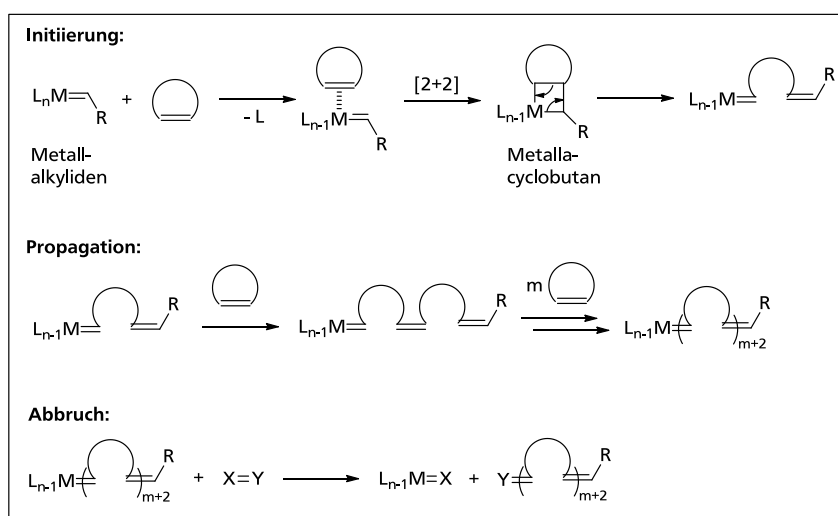
Die Variation des Restes R bewirkt eine systematische Veränderung des Ruthenium(II)/Ruthenium(III)-Redoxpotentials: Mit zunehmender Elektronendonorstärke des Restes R wird das Halbstufenpotential $\Delta E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}})$ kathodisch verschoben. Diese Verschiebung ist gleichbedeutend mit zunehmender Elektronendichte am Rutheniumzentrum. Der Unterschied zwischen den Extremwerten der Redoxpotentiale (R=NEt₂ und R=Br) liegt bei bis zu 0.34 V (Grubbs II-Komplexe mit gesättigtem NHC-Liganden).

Studien zur Aktivität der oben gezeigten Komplexe in RCM- und CM-Reaktionen zeigen, dass die Variation der elektronischen Substitution am NHC-Liganden einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität hat. In den Serien der Grubbs II-Komplexe mit gesättigtem bzw. ungesättigtem NHC-Liganden zeigen jeweils die *para*-Diethylamino-substituierten Komplexe die höchste Aktivität in RCM- und CM-Reaktionen. Vergleicht man die Aktivität der Komplexe mit gesättigtem bzw. ungesättigtem NHC-Liganden bei gleicher *para*-Arylsubstitution, so sind die Komplexe mit gesättigtem NHC-Liganden trotz nahezu identischer Elektronendichte am Rutheniumzentrum signifikant aktiver als die Komplexe mit ungesättigtem NHC-Liganden.

1.3. Die ringöffnende Metathese-Polymerisation

1.3.1. Mechanismus und Thermodynamik der ringöffnende Metathese-Polymerisation

Wie bereits in Kapitel 1.1 beschrieben, handelt es sich bei der ringöffnenden Metathese-Polymerisation um eine Kettenwachstumsreaktion, bei der cyclische Olefine in ein lineares, ungesättigtes Polymer umgewandelt werden.^{7, 20, 94} Ein allgemeiner Mechanismus der ROMP-Reaktion ist in Schema 5 gezeigt.

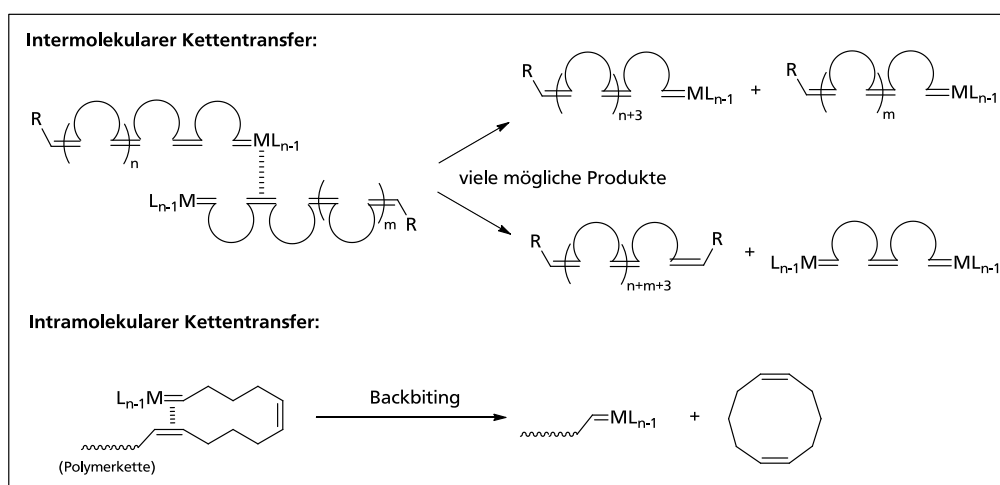


Schema 5: Allgemeiner Mechanismus der ROMP-Reaktion.

Die Initiierung beginnt mit der Koordination eines cyclischen Olefins an ein Übergangsmetall-Alkyliden. Das cyclische Olefin ersetzt hierbei in der Regel einen an das Metallzentrum koordinierenden Liganden (z. B. einen PCy_3 -Liganden im Falle eines Grubbs I- oder Grubbs II-Komplexes). Durch nachfolgende formale [2+2]-Cycloadditions- und Reversionsschritte wird eine wachsende Polymerkette mit einem neuen Metallalkyliden am Ende der Kette gebildet. Dieses kann nun wieder mit einem Olefinmonomer reagieren, wobei die einzelnen Reaktionsschritte (Koordination, Cycloaddition und -reversion) analog zur Initiierung erfolgen. Nach jedem kettenverlängernden Schritt befindet sich wieder ein reaktives Metallalkyliden am Polymerkettenende. Das Kettenwachstum endet, wenn kein Monomer mehr zur Verfügung steht, ein Gleichgewichtszustand erreicht ist oder es zum Kettenabbruch kommt. Ein Kettenabbruch kann durch Zugabe eines Olefins erfolgen, welches in der Lage ist, das Metallalkyliden selektiv zu deaktivieren. Je nach Art des Abbruchreagenzes können ROM-Polymere mit unterschiedlicher Endgruppenfunktionalität erzeugt werden.⁹⁵⁻⁹⁶ Ein gängiges Abbruchreagenz ist Ethylvinylether, das mit dem Metallalkyliden zu einem inaktiven Fischercarben reagiert.

ROMP-Reaktionen sind i. d. R. reversibel aber gleichgewichtskontrolliert. Die bei der Ringöffnung gespannter zyklischer Olefine wie Cyclobuten, *cis*-Cycloocten, Dicyclopentadien oder Norbornen entstehende Energie stellt die Triebkraft der ROMP dar. Besagte Olefine lassen sich i. d. R. leicht polymerisieren und sind gängige Monomere in der ROMP. Eine Ausnahme stellt Cyclohexen dar, das aufgrund seiner sehr geringen Ringspannung kaum mittels ROMP zu polymerisieren ist.

Neben den in Schema 5 gezeigten Reaktionsschritten kann ein Gleichgewichtszustand auch über alternative Reaktionswege erreicht werden, z. B. durch intermolekularen oder intramolekularen Kettentransfer. Letzteres wird häufig als „Backbiting“ bezeichnet. Diese sekundären ROMP-Teilreaktionen sind in Schema 6 gezeigt.⁷



Schema 6: Sekundäre ROMP-Teilreaktionen.

Bei einer intermolekularen Kettentransferreaktion reagiert das aktive Metallalkyliden eines Kettenendes mit einer beliebigen Doppelbindung entlang einer anderen Polymerkette. Die Gesamtzahl der Polymerketten bleibt zwar konstant, die Molekulargewichte der einzelnen Ketten sinken bzw. steigen jedoch. Bei einer Backbiting-Reaktion reagiert das aktive Ende einer Polymerkette mit einer Doppelbindung derselben Kette unter Bildung eines cyclischen Olefins und einer Polymerkette mit verringertem Molekulargewicht.

Diese Kettentransferreaktionen haben die Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung und damit die Erhöhung des PDI zur Folge.

1.3.2. Lebende ringöffnende Metathesepolymerisation

Lebende Polymerisationsreaktionen sind definiert als solche Polymerisationen, die ohne Kettentransfer oder -abbruch ablaufen.⁹⁷ Unter bestimmten Bedingungen können mittels

lebender Polymerisationsreaktionen polymere Materialien mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen erzeugt werden.

Eine lebende ringöffnende Metathese-Polymerisation ist durch $PDI < 1.1$ und eine lineare Beziehung zwischen dem Molekulargewicht des gebildeten Polymers und dem Umsatz an Monomer charakterisiert.^{7, 98} Polymere mit niedriger Polydispersität können mittels ROMP erzeugt werden, wenn die Geschwindigkeit der Initiierung (k_i) schneller ist als die der Kettenpropagation (k_p)

$$\frac{k_i}{k_p} \geq 1 \quad (\text{Gleichung 2})$$

und sekundäre Metathesereaktionen (beschrieben durch k_s) zurückgedrängt werden können (vgl. Schema 5 und Schema 6):

$$k_i \gg k_s \quad (\text{Gleichung 3}).$$

Hohe Initiierungsgeschwindigkeiten können durch Einsatz sehr schnell und nahezu vollständig initiiender Präkatalysatoren, wie z. B. dem Grubbs-Komplex dritter Generation **8-Br**, erzeugt werden. Sekundäre Metathesereaktionen laufen dann erschwert ab, wenn das Polymerrückgrat sterisch anspruchsvolle Gruppen trägt, wie z. B. im Falle substituierter Norbornene.⁵⁰

Sind die o. g. Bedingungen erfüllt, ist es möglich, Polymere mit gezielter Kettenlänge durch Einstellung des Verhältnisses von Initiator zu Monomer zu synthetisieren.^{38, 57}

1.3.3. Stereokontrolle in der ROMP

Polymere, die durch ringöffnende Metathese-Polymerisation gebildet werden, weisen einen bedeutenden Unterschied zu allen anderen durch Polymerisationsverfahren hergestellten Polymeren auf: Die Doppelbindungsfunktionen der Monomere, die die Polymerisationsreaktion durchlaufen, bleiben im gebildeten Polymer erhalten. Diese internen Doppelbindungen können entweder *cis*- oder *trans*-konfiguriert sein. Im Falle chiraler oder prochiraler Monomere muss zudem die Taktizität, die sich aus der Sequenz der chiralen Atome entlang der Polymerkette ergibt, berücksichtigt werden.⁹⁹ Daraus ergeben sich beispielsweise für ein aus 2-Norbornen gebildetes ROM-Polymer vier mögliche stereochemische Anordnungen (Abbildung 31).

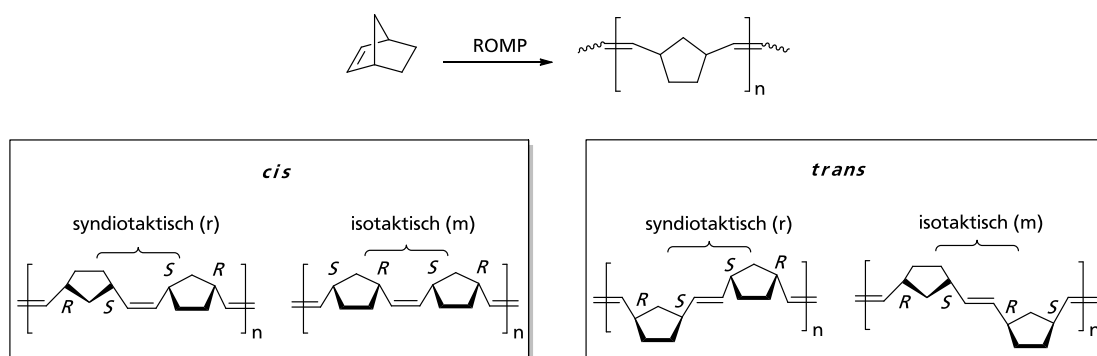


Abbildung 31: Mögliche Doppelbindungskonfigurationen und Taktizitäten in Polynorbornenen.

Mittels ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie lassen sich die Doppelbindungsgeometrie und in einigen Fällen auch die Taktizität bestimmen. Beide Faktoren bestimmen die Konformation der Polymerkette und damit viele der makroskopischen Eigenschaften des polymeren Materials. Aufgrund dieser Tatsache ist es wünschenswert, Initiatoren herzustellen, die eine Kontrolle der Mikrostruktur des ROM-Polymers ermöglichen. Beispiele für Komplexe, mithilfe derer die Kontrolle der Doppelbindungsgeometrie und der Taktizität von Polynorbornenderivaten möglich ist, wurden von Schrock in den 1990er Jahre vorgestellt (Abbildung 32).¹⁰⁰⁻¹⁰¹ Die Komplexe **44a** und **44b** tragen sterisch anspruchsvolle C_2 -symmetrische Diolat-Liganden, die die Bildung von Polynorbornenen mit *cis*-Selektivitäten $>99\%$ induzieren.

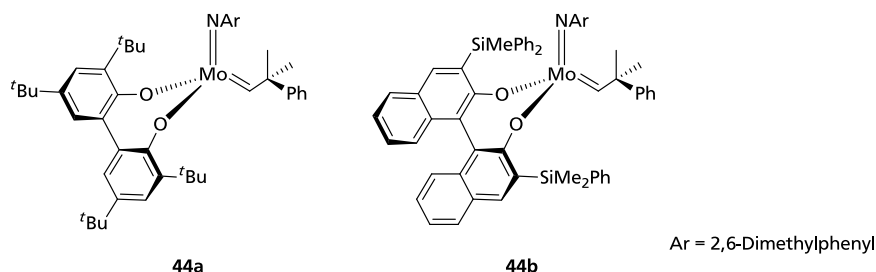


Abbildung 32: Stereoselektive ROMP-Initiatoren des Schrock-Typs.

Ein weiteres Beispiel für einen stereoselektiven ROMP-Initiator wurde von Hoveyda und Schrock vorgestellt (Abbildung 33). Dieser Komplex trägt im Gegensatz zu **44a** und **44b** keine chiralen Diolat-Liganden, sondern einen Oxolat- und einen Pyrrolidliganden. Da alle vier Liganden in Komplex **45** unterschiedlich sind, liegt ein chirales Metallzentrum vor. Komplexe dieser Art werden als „*stereogenic-at-metal*“-Komplexe bezeichnet.¹⁰² Der Einsatz des Komplexes **45** als Initiator in der ROMP von Norbornenderivaten führt zu ROM-Polymeren mit einem *cis*-Anteil von $>99\%$. Mittels Komplex **45** können auch die ROM-Polymere Polycyclooctadien und Polycycloocten mit *cis*-Anteilen $>99\%$ erzeugt werden.

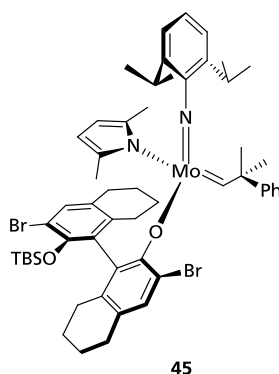
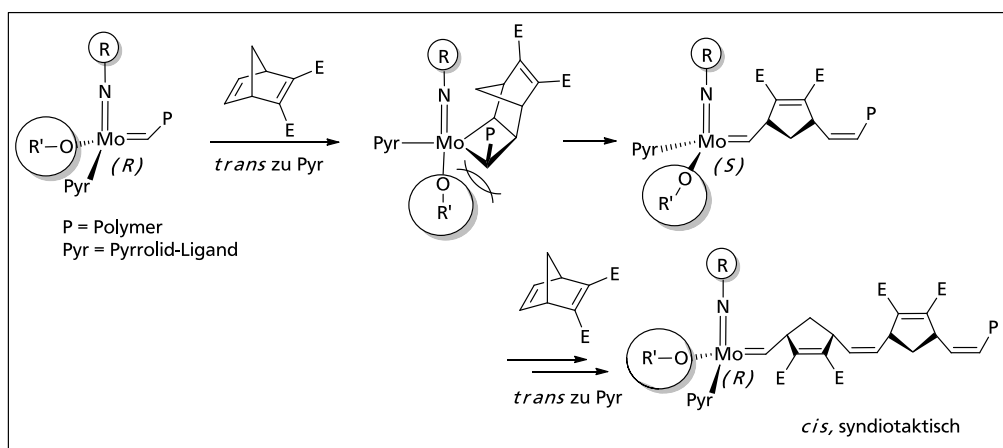


Abbildung 33: Stereoselektiver "stereogenic-at-metal"-Molybdän-Initiator.

Die beschriebene *cis*-Selektivität wird auf die sterischen und stereochemischen Eigenschaften des Komplexes **45** zurückgeführt. *Cis*-Selektivität in ROMP-Reaktionen wird erreicht, wenn das eintretende Olefin *trans* zum Pyrrolidliganden koordiniert und ein Metallacyclobutan-Intermediat gebildet wird, in dem alle Substituenten in Richtung des Imidoliganden zeigen (s. Schema 7). Diese Anordnung wird durch die sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten und dem sterisch anspruchsvollen Oxalat-Liganden begünstigt. Im Falle der ROMP von Norbornenderivaten stellt sich diese Situation wie in Schema 7 unten gezeigt dar. Nach jedem kettenverlängernden Metatheseschritt erfolgt eine Inversion der stereochemischen Anordnung am Metallzentrum.¹⁰³ Dies führt zur Bildung von syndiotaktischen *all-cis*-Polymeren.



Schema 7: Induzierte *cis*-Selektivität in CM- und ROMP-Reaktionen durch "stereogenic-at-metal"-Komplexe.

Erst kürzlich wurde von Grubbs et al. der CH-aktivierte Ruthenium-Nitrato-Komplex **46** vorgestellt.¹⁰⁴ Dieser Komplex weist im Vergleich zum Grubbs II-Komplex eine deutlich erhöhte *cis*-Selektivität in der ROMP von Polynorbornenderivaten auf.¹⁰⁵ Mithilfe des

Komplexes **46** können Polynorbornene mit *cis*-Doppelbindungsanteilen von bis 91% hergestellt werden (Abbildung 34).

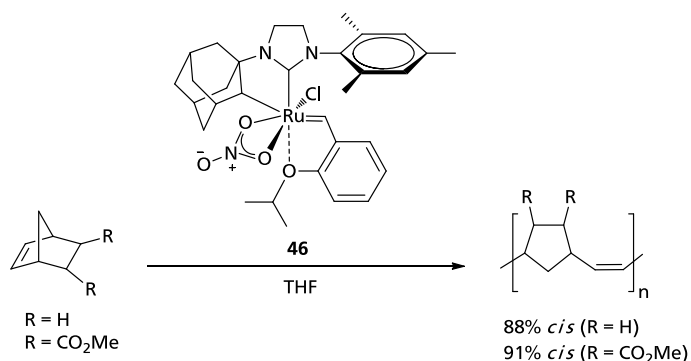


Abbildung 34: Stereoselektive ROMP mit Ruthenium-Komplex **46**.

Die Ursache für die mit diesem Komplex erzielbare hohe *cis*-Selektivität ist bisher ungeklärt. Vermutlich spielen hierbei jedoch die sterischen Eigenschaften der Adamantylgruppe sowie die durch die kovalente Bindung zwischen Adamantylgruppe und Rutheniumzentrum bedingte relativ starre Konformation dieses Komplexes eine entscheidende Rolle.^{104, 106}

Durch Variation des sterischen Anspruchs anionischer Sulfonatliganden in Ruthenium-Chelatkomplexen des Typs **47** (Abbildung 35) gelang Chen et al. die systematische Erhöhung des *cis*-Anteils in Polynorbornenen.¹⁰⁷

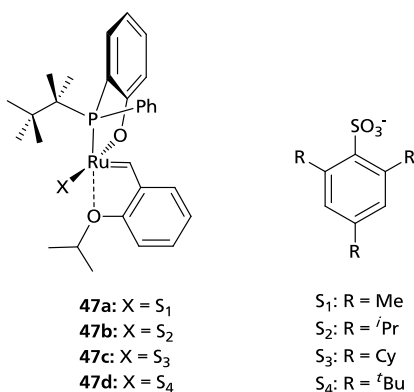
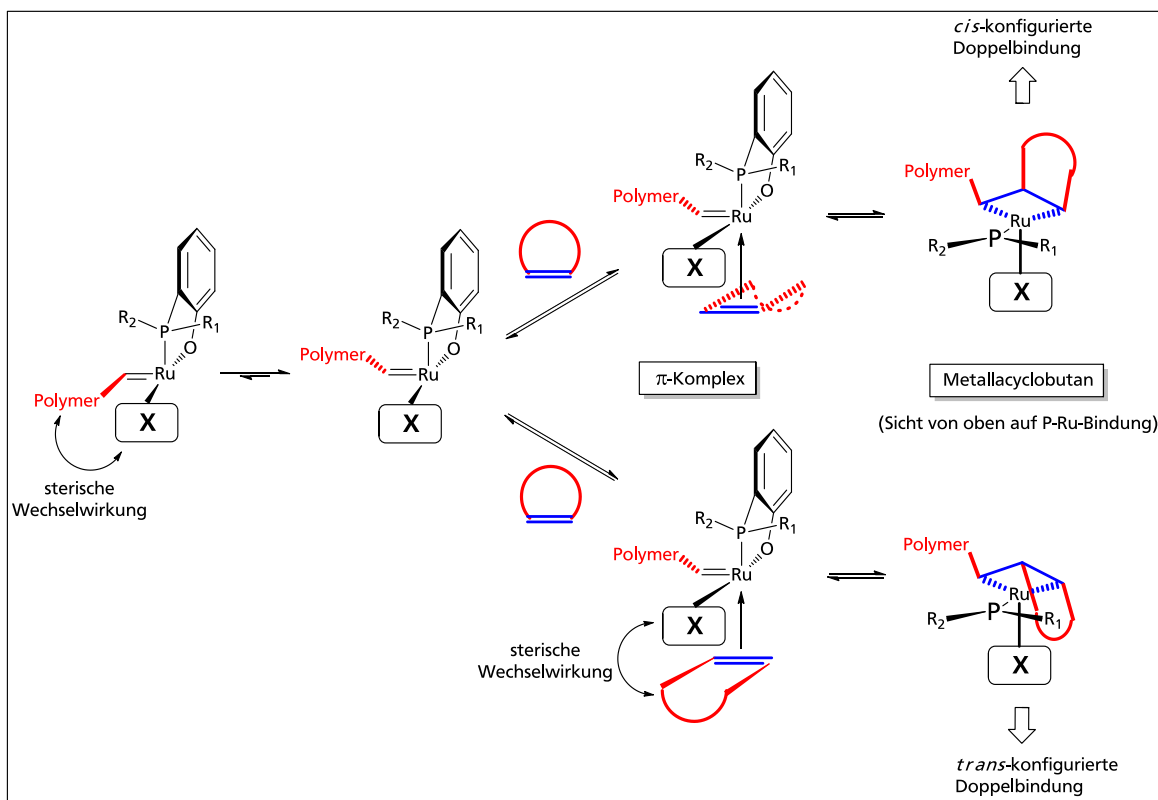


Abbildung 35: Ruthenium-Chelatkomplexe mit sterisch variierten Sulfonatliganden.

Hierbei spielt der sterische Anspruch des anionischen Sulfonatliganden eine entscheidende Rolle, wie in Schema 8 gezeigt: Je größer der Alkylrest R am Sulfonatliganden, desto größer ist die sterische Abstoßung zwischen dem Liganden X und a) der wachsenden Polymerkette sowie b) dem eintretenden Monomer. Demzufolge wird die *cis*-Konfiguration der Doppelbindung bevorzugt.

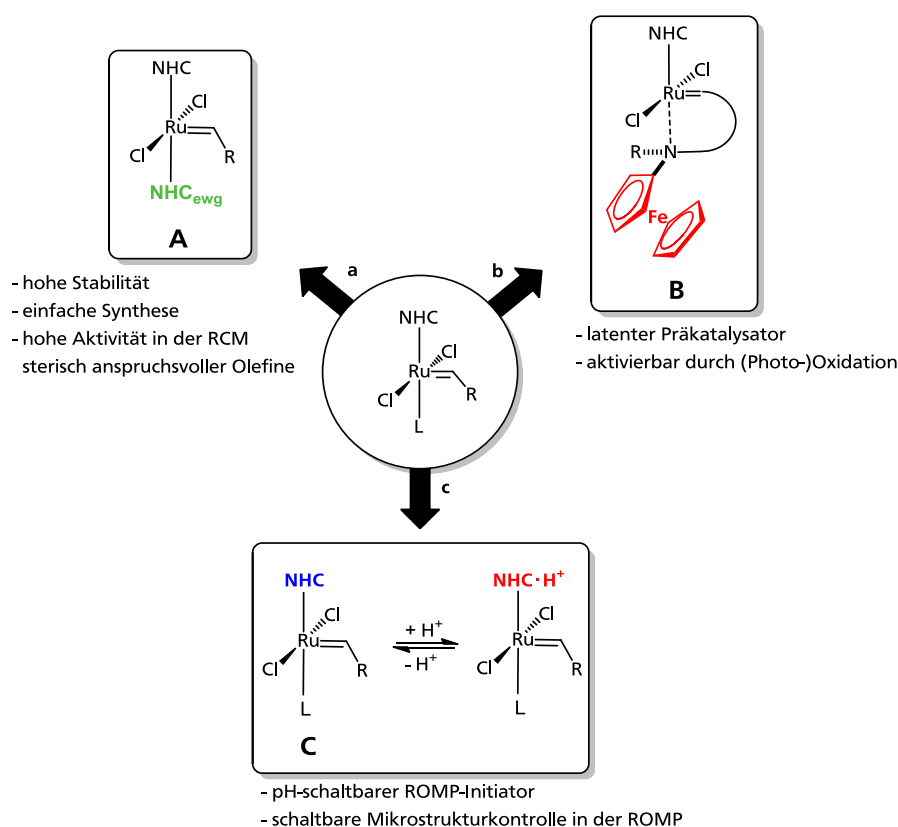


Schema 8: Mechanistische Erklärung der ROMP-Doppelbindungsgeometrie nach Chen.

Der *cis*-Gehalt in Polynorbornen kann durch Erhöhung des sterischen Anspruchs des Sulfonatliganden von 18% (**47a**) über 25% (**47b**) und 35% (**47c**) auf 51% (**47d**) erhöht werden.

2. Aufgabenstellung

Ruthenium-basierte Olefinmetathese-Katalysatoren werden heutzutage in verschiedensten Anwendungsbereichen eingesetzt, die Anforderungen an die Katalysatorkomplexe sind dementsprechend vielfältig. Mittels Variation der Ligandensphäre eines molekularen Ruthenium-Präkatalysators - wie in Schema 9 (Mitte) gezeigt - kann das Reaktivitätsprofil eines Komplexes auf den jeweiligen Anwendungszweck zugeschnitten werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen unterschiedliche Strategien zur Herstellung neuartiger $(\text{NHC})\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_2(=\text{CHR})$ -Komplexe realisiert werden (siehe Schema 9). Durch Einsatz dieser Komplexe als Präkatalysatoren sind spezifische Fragestellungen im Bereich der RCM und ROMP zu adressieren.



Schema 9: Zielorientierte Variationen der Ligandensphäre in $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(=\text{CHR})$ -Komplexen.

Unter Berücksichtigung der in Schema 9 skizzierten Aufgabenstellung lassen sich drei verschiedene Hauptziele dieser Arbeit formulieren:

a) Entwicklung leicht zugänglicher $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CR}_1\text{R}_2)$ -Komplexe mit hoher katalytischer Aktivität in der RCM sterisch anspruchsvoller Diene

Die Synthese tetrasubstituierter Olefine mittels RCM verlangt i. d. R. den Einsatz hoher Katalysatorbeladungen von bis zu 5 mol%.^{55, 57} Diese wenig effizienten katalytischen

Umsetzungen sind aus Anwendungssicht aufgrund der hohen Kosten für den einzusetzenden Katalysator problematisch. In Arbeiten von Vorfalt und Plenio gelang ein erster Schritt zur Verbesserung dieser Situation: Durch Einsatz eines tetranitrosubstituierten $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexes in der RCM sterisch anspruchsvoller Diene konnten die benötigten Katalysatorbeladungen auf 0.25 bis 1 mol% reduziert werden.⁵⁴ Diese Beladungen sind jedoch im Hinblick auf technische Anwendungen noch immer relativ hoch. Außerdem sind die Synthese des NHC_{ewg} -Liganden sowie des entsprechenden Rutheniumkomplexes aufwendig und erfolgen in relativ geringen Ausbeuten. Daher erscheint die Bereitstellung optimierter $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CR}_1\text{R}_2)$ -Komplexe, die synthetisch leicht zugänglich sind, eine hohe Stabilität im Reaktionsmedium aufweisen und eine effizientere Synthese tetrasubstituierter Olefine ermöglichen, wünschenswert (siehe Struktur A in Schema 9).

b) Entwicklung eines (photo-)oxidativ aktivierbaren latenten Ruthenium-basierten Präkatalysators mit *N*-chelatisierendem Liganden

Ruthenium-*N*-Chelatkomplexe weisen i. d. R. eine relativ geringe Aktivität in RCM- und ROMP-Reaktionen auf. Verantwortlich dafür sind starke Ruthenium-Stickstoff-Bindungen und die daraus resultierende erschwerte Aktivierung der Komplexe. Durch Einführung eines Substituenten mit schaltbaren elektronischen Eigenschaften am chelatisierenden Stickstoffatom könnte sich ein Komplex herstellen lassen, der durch einen externen Stimulus aktivierbar ist. Hierfür bietet sich ein Ferrocenylsubstituent an: Ferrocen lässt sich durch Oxidation bzw. Reduktion zwischen einem elektroneutralen Zustand (Fe^{II}) und einem elektropositiven Zustand (Fe^{III}) reversibel hin- und herschalten.¹⁰⁸ Dies kann durch Zugabe eines Oxidationsmittels, elektrochemisch oder durch Einstrahlung von UV-Licht bestimmter Wellenlänge erfolgen.¹⁰⁹ Hierbei erscheint die Photooxidation als attraktivste Möglichkeit, da sie ohne Zusatz von Chemikalien und apparativ wenig aufwendig bewerkstelligt werden kann. Infolge der Oxidation eines entsprechenden $(\text{NHC})\text{RuCl}_2$ -*N*-Chelatkomplexes könnte die Ruthenium-Stickstoff-Bindung geschwächt und die katalytische Aktivität des Komplexes massiv erhöht werden. Ziel dieser Arbeit ist es daher, basierend auf den beschriebenen Überlegungen einen latenten, redoxschaltbaren Ruthenium-*N*-Chelatkomplex für RCM- oder ROMP-Reaktionen herzustellen (Struktur B in Schema 9).

c) Mikrostrukturkontrolle von ROM-Polymeren durch Einsatz eines pH-schaltbaren $(\text{NHC})\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_2(=\text{CHR})$ -Initiators

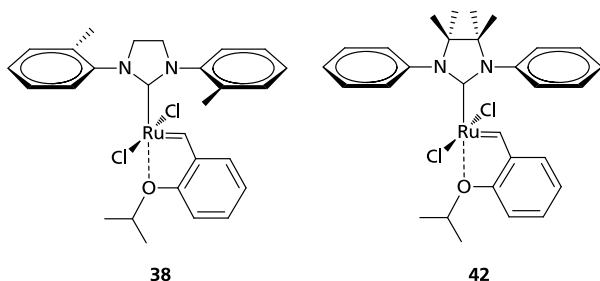
Die Mikrostruktur von Polymeren hat einen bedeutenden Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften und die daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten polymerer

Werkstoffe. Es ist deshalb von Bedeutung, mikrostrukturelle Parameter wie z. B. das *E/Z*-Verhältnis interner Doppelbindungen in ungesättigten Polyolefinen durch Verwendung geeigneter Polymerisationsinitiatoren zu kontrollieren. In Kapitel 1.5.3 wurden einige Komplexe vorgestellt, die (potentiell) dazu in der Lage sind, stereoreguläre ROM-Polymere zu erzeugen. In diesen Fällen ist die Stereoselektivität durch den eingesetzten Initiator vorherbestimmt, das *E/Z*-Verhältnis lässt sich während des Polymerisationsvorganges selbst nicht mehr beeinflussen. Unter geeigneten Polymerisationsbedingungen könnte es jedoch möglich sein, durch Anwendung pH-sensitiv funktionalisierter (NHC)Ru(L)Cl₂(=CHR)-Komplexe (Struktur **C** in Schema 9) die Doppelbindungsgeometrie *während* des Polymerisationsvorganges mittels pH-Variation gezielt zu verändern. Dies eröffnet die Möglichkeit, ein neuartiges Konzept der pH-schaltbaren Polymermodulation *im Verlauf* einer ROMP-Reaktion zu realisieren und dadurch Stereoblockcopolymere zu erzeugen.

3. Ergebnisteil

3.1. Synthese und RCM-Aktivität von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CR}_1\text{R}_2)$ -Komplexen

Die Synthese tetrasubstituierter zyklischer Olefine durch RCM stellt hohe Anforderungen an Aktivität und Stabilität von Olefinmetathese-Katalysatoren und kann in der Regel nicht in gewünschter Effizienz, d. h. unter Einsatz möglichst geringer Katalysatorbeladungen und milden Reaktionsbedingungen bewerkstelligt werden. Der Einsatz klassischer Ruthenium-basierter Systeme wie Grubbs II oder Grubbs-Hoveyda II erfordert Katalysatorbeladungen von 1 bis 5 mol%, um in RCM-Reaktionen sterisch anspruchsvoller Diene quantitative Umsetzungen zu erreichen.⁵⁷ Die Entwicklung sterisch modifizierter Präkatalysatoren wie der von Grubbs vorgestellten Komplexe **38** und **42** konnte das Problem nicht grundlegend lösen:



Zwar konnten in der RCM von Diethyldimethallylmalonat durchaus vielversprechende Ergebnisse mit 0.2 mol% Katalysatorbeladung (Komplex **38**) erzielt werden.⁸⁹ Es ist bisher jedoch nicht gelungen, die breite Anwendbarkeit dieser

Präkatalysator-Systeme anhand effizienter Synthesen einer größeren Vielfalt zyklischer Olefine - z. B. hinsichtlich verschiedener Funktionalisierungen und Ringgrößen - zu demonstrieren. In Arbeiten von Vorfalt und Plenio konnte gezeigt werden, dass der Bis(NHC)RuCl₂(=CHPh)-Komplex **11**, der einen mit elektronenziehenden NO₂-Gruppen funktionalisierten NHC_{ewg}-Liganden trägt, eine bisher unerreichte hohe katalytische Aktivität in der RCM sterisch anspruchsvoller Diene aufweist: Durch Einsatz dieses Präkatalysators lassen sich eine ganze Reihe verschieden funktionalisierte tetrasubstituierte Olefine unterschiedlicher Ringgrößen mit Katalysatorbeladungen von 0.25 bis 1 mol% synthetisieren (Abbildung 36).⁵⁴

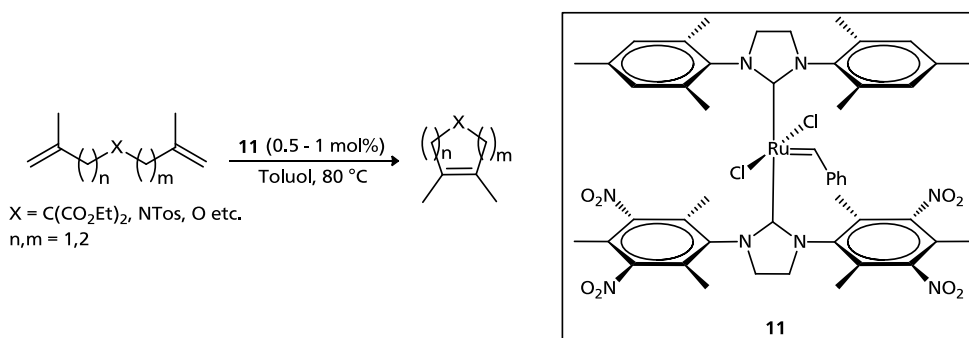
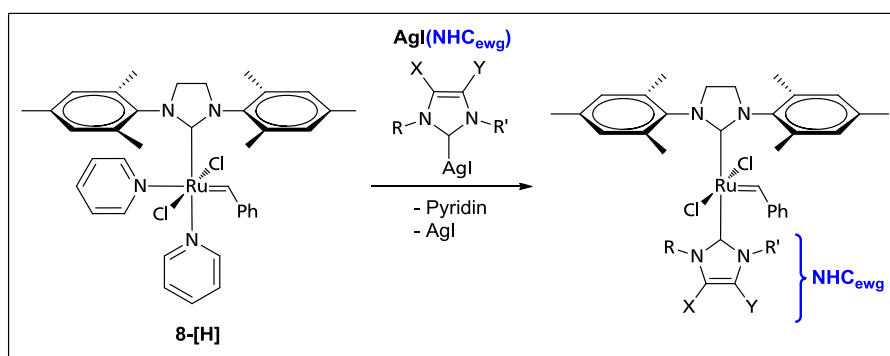


Abbildung 36: Synthese tetrasubstituierter Olefine mit Präkatalysator **11**.

Trotz der mit Komplex **11** erreichten erheblichen Verbesserungen sind die benötigten Katalysatorbeladungen aus anwendungstechnischer Sicht noch immer relativ hoch. Weiterhin ist die Synthese des NHC_{ewg} -Liganden relativ aufwendig und der zu Komplex **35** führende Syntheseschritt, bei dem zwei Pyridinliganden eines Grubbs III-Komplexes durch den NHC_{ewg} -Liganden ersetzt werden, gelingt lediglich in 49%iger Ausbeute. Hierbei wirkt sich insbesondere die notwendige *in situ*-Darstellung des freien NHC_{ewg} -Liganden negativ auf die Ausbeute an Zielkomplex **11** aus. Aus diesen Gründen ist die Entwicklung einer effizienteren Synthese von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHR})$ -Komplexen mit verbesserten katalytischen Eigenschaften im Vergleich zu literaturbekannten Präkatalysatoren wünschenswert.

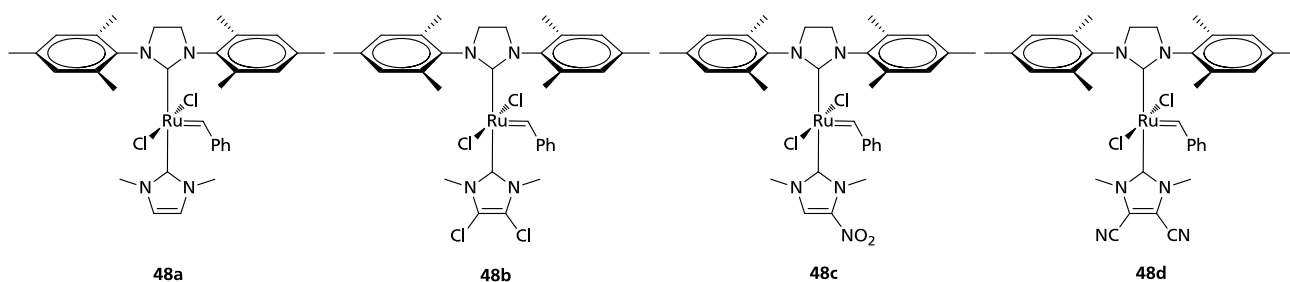
3.1.1. Synthese von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen

Durch Reaktion von Imidazolyliidenhydrohalogeniden mit Silber(I)oxid lassen sich Silber(NHC)-Komplexe synthetisieren, die als NHC-Übertragungsreagenz eingesetzt werden können.¹¹⁰ Dies eröffnet eine Möglichkeit der effizienteren Synthese von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen, die als Katalysatoren in der RCM sterisch anspruchsvoller Diene eingesetzt werden können (Schema 10). Die chemische Variabilität der 4,5-Substitution am NHC_{ewg} -Rückgrat ermöglicht eine systematische Veränderung („Tuning“) der elektronischen Eigenschaften dieser Komplexe. Durch Variation des sterischen Anspruchs der *N*-Alkylsubstitution lassen sich zudem die sterischen Eigenschaften der $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe systematisch verändern. Es lässt sich so auf synthetisch einfache Weise ein relativ großes Spektrum an $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen darstellen.



Schema 10: Syntheseentwurf zur Darstellung von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen.

Elektronische Serie:



Sterische Serie:

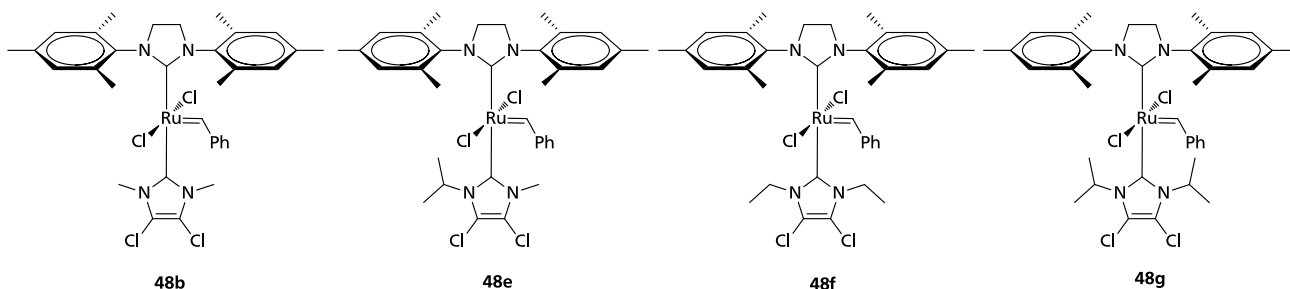


Abbildung 37: Elektronische und sterische Serie neuartiger (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexe.

Durch Realisierung der in Schema 10 gezeigten Synthesestrategie wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei neuartige (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexe synthetisiert. Sie sind Bestandteil einer Serie von insgesamt sieben sterisch und elektronisch variierten (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexen, die in Abbildung 37 gezeigt sind. Die übrigen fünf Komplexe wurden von Dr. Volodymyr Sashuk hergestellt.

Synthese der Alkylimidazole

Die Umsetzung von 4,5-Dichlorimidazol mit Isopropyljodid bzw. Ethyljodid als Alkylierungsreagenz erfolgte unter Anwesenheit von Base in DMSO und liefert sehr gute Ausbeuten an 3-Alkyl-4,5-dichlorimidazol (Abbildung 38).

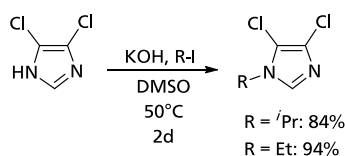


Abbildung 38: Synthese der Alkylimidazole.

Synthese der Dialkylimidazoliumiodide

Bielawski et al. zeigten, dass sich Dialkylimidazoliumiodide, die mit elektronenziehenden Gruppen wie Cl, CN oder NO₂ funktionalisiert sind, in der Regel sehr einfach ausgehend von 3-Alkyl-4,5-imidazolen synthetisieren lassen.¹¹¹ Die von Bielawski vorgestellte Synthesesequenz ist in Abbildung 39 gezeigt.

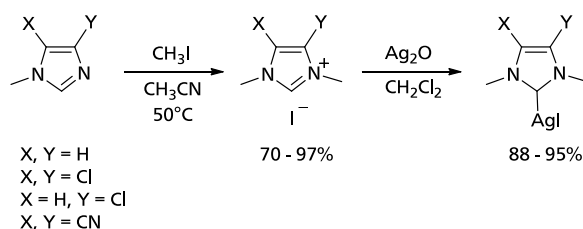


Abbildung 39: Synthese von NHC_{ewg}-Silberiodidkomplexen nach Bielawski.

Das in Abbildung 39 gezeigte Syntheseprinzip wurde zur Darstellung der gewünschten Dialkylimidazolhydroiodide angewendet: Die zuvor erhaltenen 3-Alkyl-4,5-dichlorimidazole konnten in einem Überschuss an Alkyljodid unter erhöhten Temperaturen und Verwendung eines drucksicheren Reaktionsgefäßes zu den entsprechenden Dialkylimidazoliumiodiden alkyliert werden (Abbildung 40). Die Ausbeuten liegen bei 79 bzw. 97%.

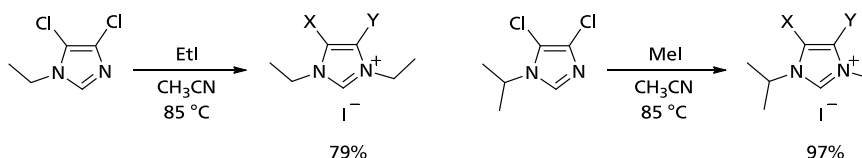


Abbildung 40: Synthese der 1,3-Dialkyl-4,5-dichlorimidazoliumiodide.

Synthese der NHC_{ewg}-Silberiodidkomplexe

Die Darstellung der NHC_{ewg}-Silberiodidkomplexe erfolgte durch Reaktion der N, N'-Dialkylimidazoliumiodide mit Silber(I)oxid in Dichlormethan (Abbildung 41). Die (NHC_{ewg})AgI-Komplexe konnten in 80 bzw. 98%iger Ausbeuten isoliert werden.

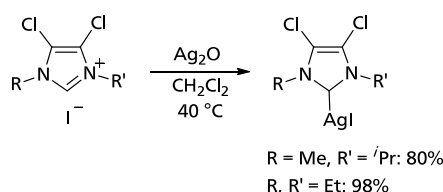


Abbildung 41: Synthese der NHC_{ewg}-Silberiodidkomplexe.

Synthese der (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHR)-Komplexe

Die Synthese der (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexe erfolgte unter Verwendung des Grubbs III-Komplexes **8**-[H] und der (NHC_{ewg})AgI-Komplexe als NHC-Übertragungsreagenz. Bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C in absolutiertem Toluol ließen sich die Komplexe **48e** und **48f** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in sehr guten Ausbeuten isolieren (Abbildung 42).

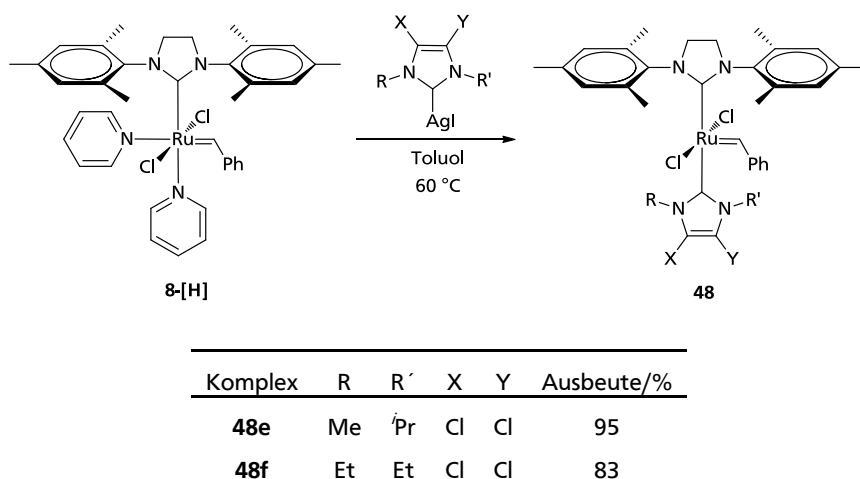


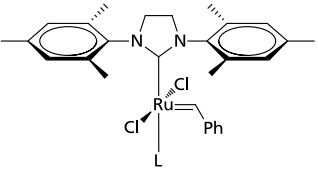
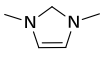
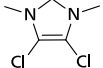
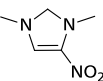
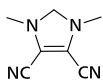
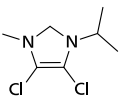
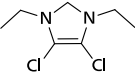
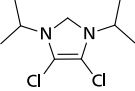
Abbildung 42: Synthese von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexen.

3.1.2. Elektrochemische Untersuchungen von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHR)-Komplexen

Um die Donoreigenschaften der verschiedenen NHC_{ewg}-Liganden genauer einordnen und den Einfluss sterischer und elektronischer Variationen der NHC_{ewg}-Liganden auf die Elektronendichte am Rutheniumzentrum bestimmen zu können, wurden die Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpotentiale der in Abbildung 37 gezeigten Komplexe mittels Cyclovoltammetrie ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt. Innerhalb der elektronischen Serie variiert das Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpotential von E_{1/2} = +0.482 V (Komplex **48a**) bis E_{1/2} = +0.711 V (Komplex **48d**). Die Abstufung der Redoxpotentiale innerhalb dieser Serie korreliert mit der Elektronendonorstärke des NHC_{ewg}-Liganden, die durch die 4,5-Substitution des NHC-Liganden beeinflusst wird: Je stärker der elektronenziehende Charakter der Gruppen in 4,5-Position (H,H < Cl,Cl < H,NO₂ < CN,CN), desto stärker anodisch verschoben ist das Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpotential und desto geringer ist folglich die Elektronendichte am Rutheniumzentrum. Diese Ergebnisse decken sich qualitativ mit denen einer Studien von Bielawski et al., in der das NHC-Donorvermögen derselben elektronisch variierten NHC_{ewg}-Liganden anhand von [(NHC)RhCl(COD)]- und [(NHC)Rh(CO)₂Cl]-Komplexen untersucht

wurde.¹¹¹ Die sterische Variation der NHC-Liganden hat hingegen nur einen geringen Einfluss auf das $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpotential: Aufgrund des zunehmend elektronenschiebenden Charakters der Alkylsubstituenten (primärer < sekundärer < tertiärer Alkylrest) ist eine sukzessive kathodische Verschiebung von etwa 15 bis 25 mV in der Reihe **48a** - **e** - **f** - **g** zu beobachten.

Tabelle 2: $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpotentiale von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen.

		
Komplex	L	$E_{1/2}$ [V] (ΔE [mV])
48a		0.482 (67)
48b		0.580 (70)
48c		0.627 (72)
48d		0.711 (74)
48e		0.556 (82)
48f		0.544 (74)
48g		0.528 (76)

3.1.3. Kristallstrukturanalyse eines $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHR})$ -Komplexes

Anhand einer Kristallstrukturanalyse sollte geklärt werden, ob die synthetisierten $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe strukturelle Besonderheiten im Vergleich zu anderen literaturbekannten $(\text{NHC})\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_2(=\text{CHR})$ -Komplexen aufweisen. Durch Kühlen einer gesättigten Toluollösung des Dicyanokomplexes **48d** konnten Einkristalle dieses Komplexes gewonnen werden, die eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 43 gezeigt. Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.

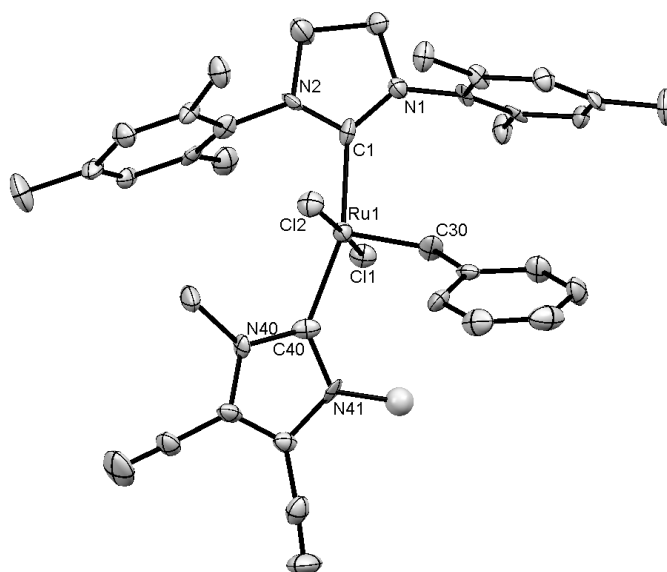


Abbildung 43: Kristallstruktur des Komplexes **48d** (ORTEP).

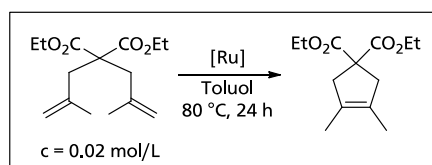
Tabelle 3: Wichtige Bindungslängen und -winkel für Komplex **48d**.

Bindungslänge [pm] (σ [pm])		Bindungswinkel [°] (σ [°])	
Ru-C ₁ (=C _{SIMes})	207.2 (0.8)	C _{SIMes} -Ru-C _{NHC(ewg)}	160.7 (0.3)
Ru-C ₄₀ (=C _{NHC(ewg)})	207.8 (0.7)	Cl ₁ -Ru-Cl ₂	173.3 (0.8)
Ru-C ₃₀ (=C _{Benzyliden})	182.5 (0.7)		
Ru-Cl ₁	240.9 (0.2)		
Ru-Cl ₂	238.6 (0.2)		

Das Rutheniumatom in Komplex **48d** ist verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die beiden Chloro- sowie die beiden NHC-Liganden die Ecken der Pyramidengrundfläche besetzen. Das Kohlenstoffatom der Benzylideneinheit besetzt die Pyramidenspitze. Diese Struktur ist typisch für eine Reihe von (NHC)Ru(L)Cl₂(=CHR)-Komplexen wie z. B. Grubbs II und Grubbs-Hoveyda II (vgl. Abbildung 6). Die beiden NHC-Liganden sind leicht von der Benzylideneinheit abgewandt, wodurch der freie Platz *trans* zur Benzylideneinheit effektiver genutzt wird. Folglich ist der NHC-Ru-NHC_{ewg}-Bindungswinkel mit 160.7 ° deutlich kleiner als 180 °. Die beiden NHC-Ru-Bindungslängen sind trotz des stark unterschiedlichen Donorvermögens der beiden NHC-Liganden nahezu gleichgroß. Diese Beobachtung deckt sich mit Studien von Plenio, Leuthäuser et al., wonach sich unterschiedliche NHC-Donoreigenschaften nur sehr wenig auf strukturelle Parameter auswirken.¹¹² Insgesamt zeigt die Kristallstruktur des Komplexes **48d** im Vergleich zu anderen (NHC)Ru(L)Cl₂(=CHR)-Komplexen keine wesentlichen Besonderheiten.

3.1.4. Evaluierung der katalytischen Aktivität von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexen^I

Um zu untersuchen, welchen Einfluss elektronische und sterische Variationen des NHC_{ewg}-Liganden auf die katalytische Aktivität der Komplexe **48a-g** in RCM-Reaktionen haben, wurden zunächst RCM-Testreaktionen mit Diethyldimethallylmalonat als Substrat unter den in Schema 11 gezeigten Bedingungen durchgeführt.



Schema 11: RCM-Testreaktion zur Evaluierung der katalytischen Aktivität der Komplexe **48 a-g**.

Der Verlauf der mit den Katalysatoren **48a-g** durchgeführten RCM-Reaktionen wurde jeweils acht Stunden lang in Abständen von 60 Minuten mittels Gaschromatographie analysiert. Zudem wurde der Reaktionsumsatz jeweils nach 24 Stunden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 und Abbildung 45 gezeigt.

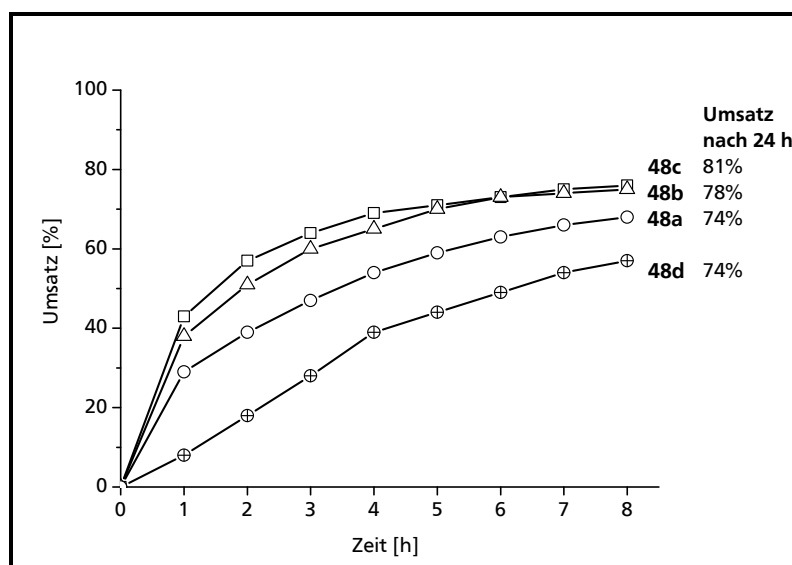


Abbildung 44: RCM-Screening der Komplexe **48a-d** (elektronische Serie); Katalysatorbeladung: 0.5 mol%.

Innerhalb der elektronischen Serie werden bei der untersuchten RCM-Reaktion Endumsätze von 74 bis 81% erzielt. Dies bedeutet eine erhebliche Aktivitätssteigerung gegenüber dem

^I Die Evaluierung der katalytischen Aktivität der (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexe erfolgte gemeinsam mit Dr. Volodymyr Sashuk.

tetranitrosubstituierten $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplex **11** (48% Umsatz unter gleichen Reaktionsbedingungen).⁵⁴ Die deutlichen Unterschiede im Donorvermögen der NHC_{ewg} -Liganden (vgl. Tabelle 2) innerhalb der Komplexe **48a** bis **48d** wirken sich entgegen der Erwartungen kaum auf ihre katalytische Aktivität aus. Die erzielten Umsätze sind nahezu identisch. Hingegen zeigt sich innerhalb der sterischen Serie (Komplexe **48b**, **48e**, **48f** und **48g**, Abbildung 45) ein deutlicher Einfluss des *N,N*-Dialkylsubstitutionsmusters am NHC_{ewg} auf die RCM-Aktivität der Komplexe: Es werden Endumsätze zwischen 56 und 84% erzielt, die Unterschiede sind deutlich größer als innerhalb der elektronischen Serie. Allerdings lässt sich kein systematischer Zusammenhang zwischen der RCM-Aktivität der Komplexe und dem sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten am NHC_{ewg} aufstellen. Festzuhalten ist, dass selbst der unter den hier betrachteten sieben neuen $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen am wenigsten aktive Komplex **48f** eine höhere RCM-Aktivität zeigt als Komplex **35**.

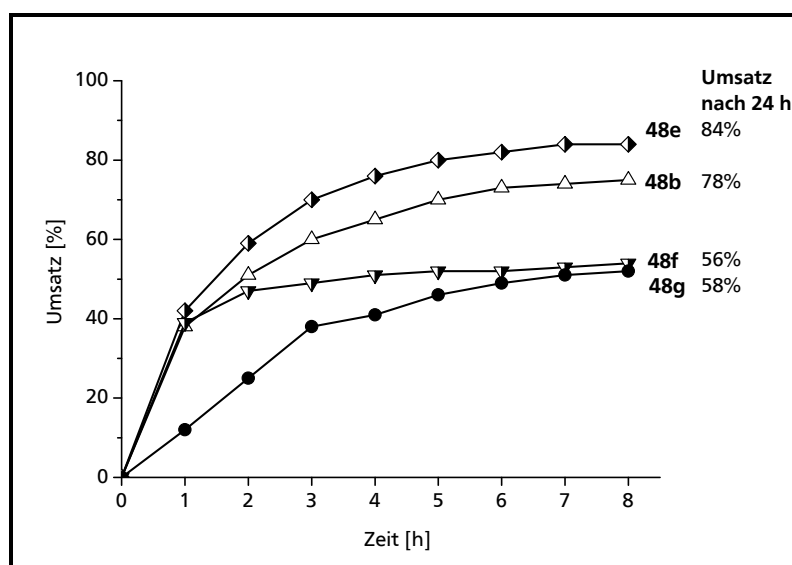


Abbildung 45: RCM-Screening der Komplexe **48b**, **48e**, **48f** und **48g** (sterische Serie);
Katalysatorbeladung: 0.5 mol%.

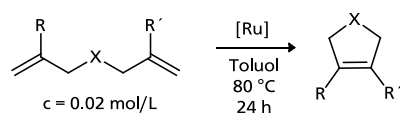
Die besten Ergebnisse bezogen auf Endumsatz und Geschwindigkeit der Umsetzung werden mit dem *N*-Methyl-*N'*-isopropylsubstituierten NHC_{ewg} -Komplex **48e** erreicht. Das aus Abbildung 45 abzulesende RCM-Aktivitätsprofil dieses Komplexes ist verglichen mit den Komplexen **48b**, **48f** und **48g** durch eine relativ hohe Initiierungsgeschwindigkeit sowie eine vergleichsweise schnelle katalytische Umsetzung charakterisiert. Während einige der betrachteten Komplexe bis zu 24 h zur maximal erreichbaren Umsetzung benötigen (Komplex **48g**), ist die RCM-Reaktion bei Verwendung von **48e** bereits nach 7 bis 8 h beendet.

Um die breite Anwendbarkeit der Komplexe **48a-g** in RCM-Reaktionen sterisch anspruchsvoller Olefine demonstrieren und ihre katalytische Effizienz mit der literaturbekannter Präkatalysatoren vergleichen zu können, wurde ein Vergleichsscreening der Komplexe **48a-g** sowie **11** unter Verwendung verschiedener tri- und tetrasubstituierter Olefine durchgeführt. Die in Tabelle 4 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexe generell eine hohe Aktivität in der RCM verschieden funktionalisierter sterisch anspruchsvoller Olefine aufweisen. Dies gilt gleichermaßen für die Umsetzung zu fünf-, sechs- und siebengliedrigen zyklischen Olefinen. Die Aktivität des Komplexes **11** wird mit den Komplexen **48a-g** in fast allen Fällen erreicht und von einigen Komplexen der Serie sogar deutlich übertroffen. Die Variation der katalytischen Performance mit Änderung der elektronischen und sterischen Eigenschaften des NHC_{ewg}-Liganden ist nicht besonders stark ausgeprägt, sie kann jedoch, wie am Beispiel des Komplexes **48e** zu sehen, zu signifikanten Aktivitätsunterschieden führen. Diallyldiphenylsilan (Eintrag 14) ist zwar kein sterisch belastetes Substrat, da es keine Alkylsubstitution an den Doppelbindungen aufweist. Es ist jedoch als schwierig umzusetzendes RCM-Substrat einzustufen. Bisher konnte dieses Substrat nur mit Kat.-Beladungen von 5 mol% quantitativ umgesetzt werden.¹¹³⁻¹¹⁶ Mit den neuen (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexen ist dies unter Einsatz einer Katalysatorbeladung von lediglich 0.5mol % möglich.

Bei einigen Substraten zeigt Komplex **48d** als einziger der beobachteten Komplexe bei 100 °C eine höhere Aktivität als bei 80 °C. Für die übrigen Komplexe liegt das Temperaturoptimum im Bereich von 80 °C, bei 60 °C ist praktisch keine Umsetzung zu beobachten.

Komplex **48e** zeigt in nahezu allen untersuchten Reaktionen die beste katalytische Performance. Verglichen mit Komplex **11** ist bei Verwendung von **48e** in den gezeigten RCM-Reaktionen eine zwei- bis dreifach niedrigere Katalysatorbeladung zum Erreichen vergleichbarer Umsätze ausreichend. Hierbei ist anzumerken, dass bereits mit Komplex **11** im Vergleich zu klassischen Systemen wie dem Grubbs-Komplex zweiter Generation oder dem Grubbs-Hoveyda-Komplex zweiter Generation eine Verringerung der Katalysatorbeladung um Faktor fünf bis zehn erreicht wurde.⁵⁴⁻⁵⁷

Tabelle 4: RCM-Screening der Komplexe 48a-g und 35.



Eintrag	Substrat	Kat.-Beladung [mol%]	11	48a	48b	48c	48d	48e	48f	48g
			Umsatz / %							
1		0.5	48	74	78	81	74	84	56	58
		0.5	-	-	-	-	97 ^a	50 ^a	-	-
		0.2	-	30	37	41	34	36	-	-
		0.2	-	-	-	-	77 ^a	-	-	-
2		0.5	99	-	-	-	-	-	-	-
		0.2	64	56	87	69	61	99	72	98
		0.2	-	-	-	-	-	75 ^a	-	-
		0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
3		0.5	60	95	98	92	89	95	-	79
		0.2	-	57	57	53	67	59	-	-
		0.2	-	-	-	-	40 ^a	33 ^a	-	-
		0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
4		0.05	-	93	97	99	94	98	-	-
5		0.5	98	96	98	94	88	99	-	98
		0.2	-	-	-	-	36 ^a	65	-	-
6		0.5	99	99	99	99	99	-	-	-
		0.2	-	59	79	55	68	86	-	-
		0.2	-	-	-	-	78 ^a	79 ^a	-	-
		0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
7		0.2	-	63	85	76	70	84	-	-
8		0.5	98	99	99	99	99	95	94	87
		0.2	-	81	95	81	69	93	63	53
		0.2	-	-	-	-	49 ^a	69 ^a	-	-
		0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
9		0.5	-	-	-	-	-	99	-	-
10		0.5	-	84	86	85	79	94	-	-
11		0.5	-	82	95	84	78	99	-	-
		0.2	-	-	32	43	55 ^a	33	-	-
12		0.5	-	91	99	-	99	99	-	-
13		0.5	-	46	59	-	63	46	-	-
14		0.2	-	99	99	99	99	99	-	-
		0.1	-	-	-	-	-	68	-	-

^a Reaktionstemperatur = 100 °C.

Die vorgestellte Studie verdeutlicht die Überlegenheit der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe gegenüber literaturbekannten $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(=\text{CR}_1\text{R}_2)$ -Komplexen in RCM-Reaktionen sterisch anspruchsvoller Olefine. Diese Überlegenheit lässt sich durch den für jeden Olefinmetathesekatalysator spezifischen Zusammenhang zwischen Initiierungsgeschwindigkeit, Aktivität und Stabilität erklären. Dieser Zusammenhang sei zunächst an zwei Fällen verdeutlicht:

1. Die Initiierungsgeschwindigkeit eines Rutheniumkatalysators für Olefinmetathese-Reaktionen ist sehr hoch, gleichzeitig ist die Stabilität dieses Komplexes unter den Reaktionsbedingungen gering.

Diese Konstellation hat zur Folge, dass sehr schnell ein relativ großer Anteil des Ausgangskomplexes in die aktive Spezies überführt wird. Gleichzeitig können sowohl der Ausgangskomplex als auch die katalytisch aktive Spezies relativ schnell zu inaktiven Abbauprodukten reagieren. Hierbei können sowohl CH-Aktivierungs-^{87, 117} als auch bimolekulare Desaktivierungsreaktionen¹¹⁸⁻¹¹⁹ eine Rolle spielen. Ist die zum Metathese-Zielprodukt führende Reaktion relativ langsam - gleichbedeutend mit einem langsam ablaufenden Katalysezyklus -, nimmt die Konzentration an katalytisch aktiver Spezies durch Zersetzung schneller ab, als das RCM-Produkt gebildet wird. Dies trifft im Falle der RCM-Reaktion tetrasubstituierter Olefin zu. Da der Ausgangskomplex nur eine begrenzte Stabilität aufweist, kann mit zunehmender Reaktionsdauer immer weniger katalytisch aktive Spezies bereitgestellt werden. Die Umsetzung der RCM-Reaktion endet bereits nach relativ kurzer Zeit auf niedrigem Umsatzniveau. Beispiele für derartige Komplexe sind die Grubbs-Komplexe der dritten Generation **8-[Br]** und **8-[H]**. Diese Komplexe zeichnen sich durch sehr hohe Initiierungsgeschwindigkeiten aus und eignen sich daher sehr gut zur Synthese von ROM-Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung. Für die RCM von tetrasubstituierten Olefinen sind sie jedoch ungeeignet, da diese Reaktion i. d. R. sehr viel langsamer abläuft als eine ROMP gespannter Olefine wie z. B. Norbornen.

2. Die Initiierungsgeschwindigkeit eines Ruthenium-Präkatalysators ist niedrig, gleichzeitig ist die Stabilität dieses Komplexes unter den Reaktionsbedingungen hoch.

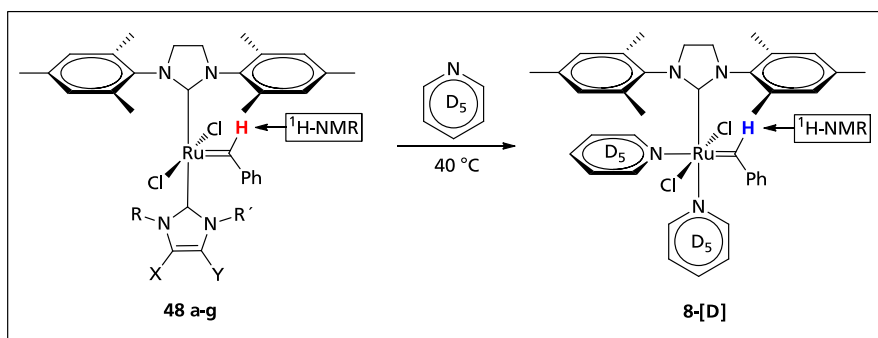
In diesem Fall wird der Ausgangskomplex zwar kaum zersetzt, besitzt aber nur eine sehr geringe Tendenz zur Bereitstellung der katalytisch aktiven Spezies, entsprechend ist die Initiierungsgeschwindigkeit niedrig. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration an aktiver Spezies über den gesamten Zeitraum der Reaktion sehr gering ist und dadurch nur wenig Substrat zum Produkt umgesetzt werden kann. Ein Beispiel für einen derartigen Komplex ist der von Grubbs vorgestellte symmetrischen $\text{Bis}(\text{NHC})\text{Ru}(=\text{CHPh})$ -Komplex **10**. Dieser

Komplex zeigt selbst bei hohen Reaktionstemperaturen nur vergleichsweise geringe Aktivität in RCM- und ROMP-Reaktionen.⁴³

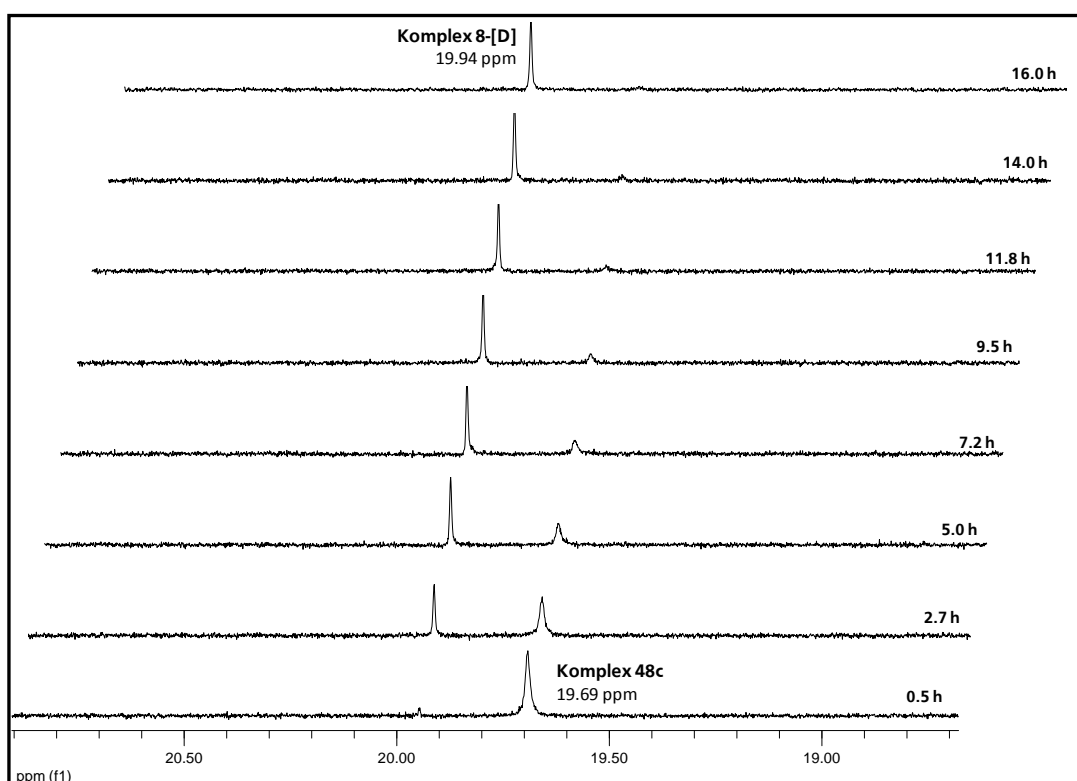
Die hier untersuchten $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe **48a-g** weisen unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine verglichen mit Grubbs II- oder Grubbs III-Komplexen langsame Initiierungsgeschwindigkeit auf. Im Unterschied zu dem von Grubbs vorgestellten symmetrischen Bis(NHC)-Komplex **10** ist diese jedoch offensichtlich hoch genug, um eine kontinuierliche Umsetzung des RCM-Substrates bei niedriger Katalysatorbeladung zu ermöglichen. Gleichzeitig sind die $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe **48a-g** ausreichend stabil, um die katalytisch aktive Spezies über einen längeren Zeitraum bereitzustellen (im Falle des Komplexes **48e** etwa 8h, bei anderen Komplexen der Serie aber auch länger). Dadurch kann im Ergebnis ein hoher RCM-Umsatz erzielt werden. Besonders günstig hinsichtlich der katalytischen Effizienz bei der Synthese tetrasubstituierter Olefine stellt sich der Zusammenhang zwischen Präkatalysator-Initiierung und -Stabilität bei Komplex **48e** dar (siehe Abbildung 45 und Tabelle 4).

3.1.5. Untersuchung der Dissoziationseigenschaften von NHC_{ewg} -Liganden

Die untersuchten $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe zeigen innerhalb der elektronischen Serie trotz deutlich unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften nur relativ geringe Unterschiede in ihrer katalytischen Aktivität. Es lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen der Stärke des elektronenziehenden Charakters der NHC_{ewg} -Substituenten und der RCM-Aktivität aufstellen. Die naheliegende Hypothese, dass ein mit stärker elektronenziehenden Gruppen substituierter NHC_{ewg} -Ligand gleichzeitig leichter vom Rutheniumzentrum dissoziiert und dadurch eine höhere Initiierungsgeschwindigkeit des Komplexes erzielt wird, kann nicht bestätigt werden. Um die Dissoziationseigenschaften der NHC_{ewg} -Liganden genauer zu untersuchen, wurden Pyridinaustauschexperimente mit den $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen durchgeführt und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Komplexe jeweils in deuteriertem Pyridin gelöst und die Bildung des Pyridinkomplexes **8-[D]** aus den $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen anhand der charakteristischen ^1H -NMR-Resonanzen des Benzylidenprotons beobachtet (Schema 12). Das Signal bei 19.94 ppm entspricht hierbei dem Pyridinkomplex **8-[D]**, die den $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2$ -Benzylidenkomplexen entsprechenden Signale sind etwas weiter Hochfeld-verschoben. Sie liegen für die untersuchten Komplexe im Bereich von 19.67 bis 19.87 ppm. Schema 13 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf des Pyridinaustauschs für Komplex **48c**.



Schema 12: Austausch des NHC_{ewg} gegen Pyridin- D_5 .



Schema 13: Umwandlung des Komplexes **48c** in den Pyridinkomplex **8-[D]**; beobachtet mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.

Durch Integration der den Komplexen **8-[D]** und **48a-g** entsprechenden Benzylidensignale in den ^1H -NMR Spektren lässt sich eine Umsatz-Zeit-Kurve für die Umwandlung von **48a-g** in **8-[D]** ermitteln. Diese Umsatz-Zeit-Kurve lässt sich mit der Exponentialfunktion

$$y = a \cdot \exp(-c \cdot x) + b \quad (\text{Gleichung 4})$$

fitten, wobei c der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} entspricht. Für Komplex **48c** ist die Bestimmung von k_{obs} in Abbildung 46 gezeigt. Die Bestimmung der k_{obs} -Werte für die übrigen Komplexe erfolgte analog. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

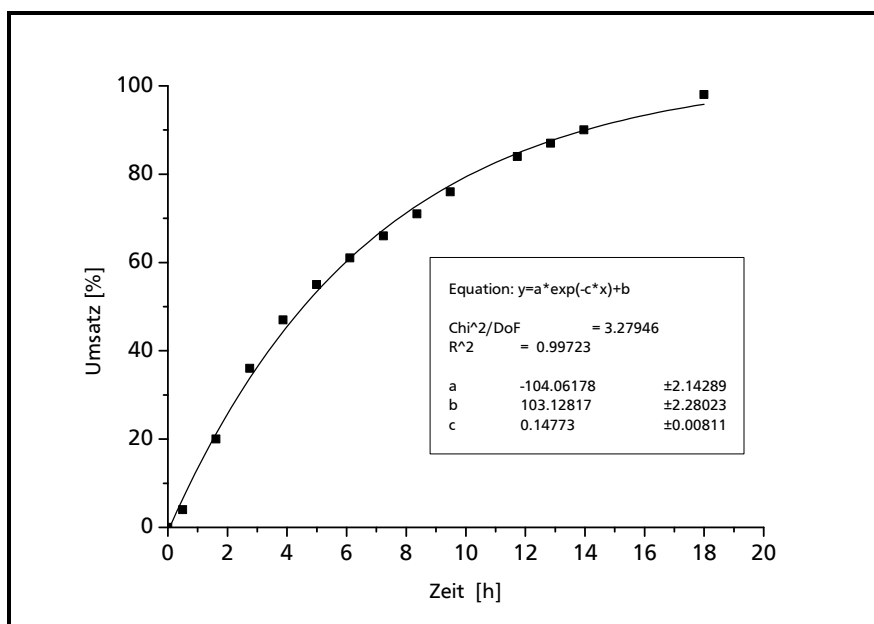


Abbildung 46: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} für den NHC_{ewg} -Pyridinaustausch.

Tabelle 5: Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} für den NHC_{ewg} -Pyridinaustausch.

elektronische Serie	
$(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$	$k_{\text{obs}} / \text{h}^{-1} \text{ }^a$
48c (R, R' = Me; X = H, Y = NO_2)	0.147 ± 0.008^b
48d (R, R' = Me; X, Y = CN)	0.071 ± 0.001^b
48b (R, R' = Me; X, Y = Cl)	0.030 ± 0.001
sterische Serie	
$(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$	$k_{\text{obs}} / \text{h}^{-1} \text{ }^a$
48g (R, R' = <i>i</i> Pr; X, Y = Cl)	0.105 ± 0.013
48e (R = Me, R' = <i>i</i> Pr, X, Y = Cl)	0.032 ± 0.002
48b (R, R' = Me; X, Y = Cl)	0.030 ± 0.001
48f (R, R' = Et; X, Y = Cl)	0.019 ± 0.002

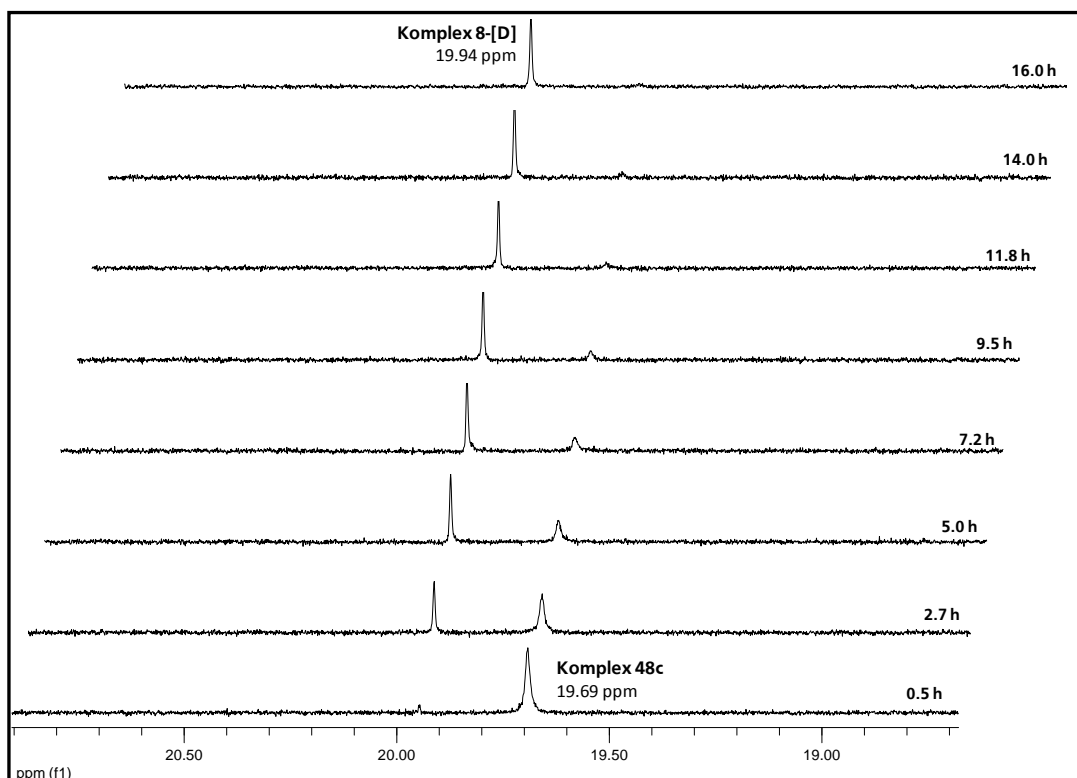
^a Die angegebenen Fehler resultieren aus der Fitfunktion.

^b Die realen Fehler sind etwas höher, da die Umsetzungen der beobachteten Reaktionen nicht quantitativ waren.

Die Ermittlung der Austauschgeschwindigkeit zwischen NHC_{ewg} - und Pyridinliganden ergibt weder einen direkten Zusammenhang zwischen dem elektronenziehenden Charakter der NHC_{ewg} -Substitution und der Gleichgewichtskonstanten k_{obs} noch zwischen k_{obs} und der aus Abbildung 44 und Abbildung 45 ableitbaren Initiierungsgeschwindigkeit der $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die

Bindungsverhältnisse zwischen NHC_{ewg} -Liganden und Rutheniumzentrum komplex sind und durch eine einfache σ -Bindung nicht ausreichend beschrieben werden. Studien von Bielawski zeigen, dass bei den hier diskutierten NHC_{ewg} -Liganden neben σ -Bindungsanteilen auch π -Bindungsanteile zu berücksichtigen sind.^{111, 120} Besonders signifikant ist der π -Bindungsanteil im Falle des Dicyano-substituierten NHC_{ewg} -Liganden. Es ist anzunehmen, dass die Dissoziationstendenz des NHC_{ewg} -Liganden auch vom π -Bindungsanteil beeinflusst wird. Dies kann als Begründung für die nicht direkt beobachtbaren Zusammenhänge zwischen der Geschwindigkeit des Pyridinaustauschs und dem elektronenziehenden Charakter der NHC_{ewg} -Substitution dienen. Innerhalb der sterischen Serie lässt sich keine Abhängigkeit der NHC_{ewg} -Pyridin-Austauschgeschwindigkeit vom sterischen Anspruch des NHC_{ewg} -Liganden erkennen. Die Erwartung, dass eine sterisch anspruchsvollere N,N' -Dialkylsubstitution zu einer leichteren Dissoziation des NHC_{ewg} führt, wird nicht bestätigt. Ein Zusammenhang zwischen der NHC_{ewg} -Pyridin-Austauschgeschwindigkeit und der katalytischen Effizienz ist ebenso wie innerhalb der elektronischen Serie nicht erkennbar. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass Pyridin kein geeignetes Modells substrat für die Untersuchung der NHC_{ewg} -Dissoziation bei Reaktion eines $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexes mit einem Olefin ist und die erhaltenen Ergebnisse deshalb nicht den Erwartungen entsprechen.

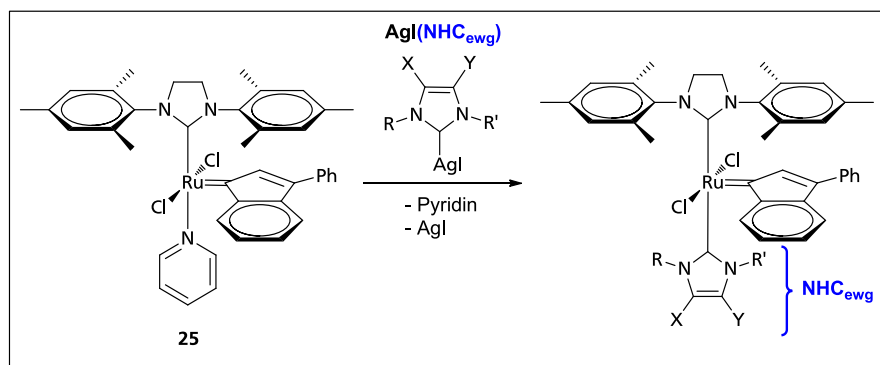
Während bei Reaktion der Komplexe **48b-g** mit Pyridin ein dem Pyridinkomplex **8-[D]** zuzuordnendes Signal bei 19.94 ppm entsteht, das zur Bestimmung der NHC_{ewg} -Pyridin-Austauschgeschwindigkeit dient, stellt sich die Situation im Falle des Komplexes **48a** mit Diwasserstoff-Substitution komplexer dar: Neben der Bildung des Pyridinkomplexes **8-[D]** ist die Bildung eines zweiten Produktes mit einem ^1H -Benzylidensignal bei 18.10 ppm zu beobachten (Schema 14). Das diesem Signal entsprechende Produkt, das im Verhältnis zum Pyridinkomplex **8-[D]** (ca. 40 %) als Hauptprodukt (ca. 60 %) gebildet wird, konnte nicht identifiziert werden. Die Bestimmung der NHC_{ewg} -Pyridin-Austauschgeschwindigkeit war im Falle des Komplexes **48a** nicht erfolgreich.



Schema 14: Umwandlung des Komplexes **48a** in den Pyridinkomplex **8-[D]** und ein nicht identifiziertes Produkt.

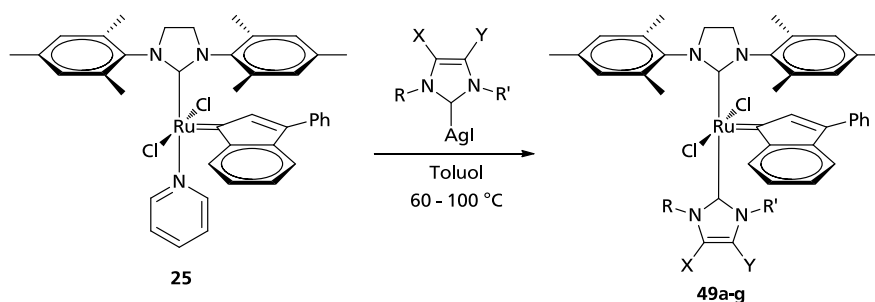
3.1.6. Synthese von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexen

Ein Nachteil der vorgestellten Synthese der (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexe liegt darin, dass der als Edukt eingesetzte Grubbs III-Komplex **8-[H]** nicht kommerziell verfügbar ist, sondern über eine mehrstufige Synthesesequenz unter signifikanten Ausbeuteverlusten im Labormaßstab hergestellt werden muss. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu beheben, besteht darin, einen kommerziell verfügbaren Ruthenium-Precursor zur Herstellung von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CR₁R₂)-Komplexen einzusetzen. Neben den (NHC)Ru(L)Cl₂(=CHPh)-Komplexen finden auch (NHC)Ru(L)Cl₂(=Ind)-Komplexe häufig Anwendung im Bereich der Olefinmetathese. Sie sind in der Regel etwas temperaturstabiler als die analogen Benzylidenkomplexe. Einige der (NHC)Ru(L)Cl₂(=Ind)-Komplexe sind kommerziell erhältlich, darunter der Monopyridinkomplex **25**. Dies eröffnet die Möglichkeit, das in Kapitel 3.1.1 vorgestellte Synthesekonzept zur Herstellung von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexen auf analoge Indenylidenkomplexe zu erweitern und damit den synthetischen Zugang zu (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CR₁R₂)-Komplexen weiter zu vereinfachen (Schema 15).



Schema 15: Syntheseentwurf zur Darstellung von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexen.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen Pyridinkomplex **25** wurden im Rahmen dieser Arbeit insgesamt sieben neue (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexe hergestellt. Die Synthese erfolgte analog zur Synthese der entsprechenden Benzylidenkomplexe durch Umsetzung des Pyridinkomplexes **25** mit (NHC_{ewg})AgI-Komplexen (Abbildung 47). Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie.



Komplex	R	R'	X	Y	Reaktionstemp. [°C]	Ausbeute [%]
49a	Me	Me	H	H	60	75
49b	Me	Me	Cl	Cl	60	95
49c	Me	Me	H	NO ₂	80	90
49d	Me	Me	CN	CN	100	70
49e	Me	iPr	Cl	Cl	60	93
49f	Et	Et	Cl	Cl	60	94
49g	iPr	iPr	Cl	Cl	60	90

Abbildung 47: Synthese von Ruthenium(NHC)(NHC_{ewg})-Indenylidenkomplexen.

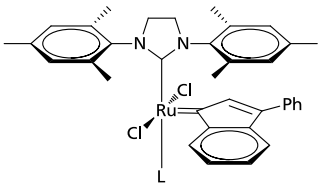







Im Falle der Komplexe **49c** und **49d** sind für den Pyridin-NHC_{ewg}-Austausch höhere Temperaturen notwendig. Die Ausbeuten sind mit Ausnahme der Komplexe **49a** und **49d** nahezu quantitativ. Die etwas geringere Ausbeute an Komplex **49a** ist wahrscheinlich auf teilweise Zersetzung des Produktes während der chromatographischen Aufreinigung

zurückzuführen. Die Synthese des Komplexes **49d** muss bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C durchgeführt werden. Bei dieser Temperatur erfolgt vermutlich bereits partielle Zersetzung des Eduktes **25**, was ebenfalls in einer etwas geringeren Ausbeute resultiert. Insgesamt sind die (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexe **49a-g** in einem Syntheseschritt in Ausbeuten von 70 bis 95% zugänglich.

3.1.7. Elektrochemische Untersuchungen von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexen

Um Hinweise auf mögliche elektronische Unterschiede zwischen (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)- und (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexen zu erhalten, wurden auch die (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexe mittels Cyclovoltammetrie untersucht und die Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpotentiale bestimmt (s. Tabelle 6).

Tabelle 6: Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpotentiale der Komplexe **49a-g**.

		
Komplex	L	E _{1/2} /V (ΔE/mV)
49a		0.458 (64)
49b		0.540 (72)
49c		0.589 (77)
49d		0.669 (65)
49e		0.525 (75)
49f		0.515 (68)
49g		0.493 (65)

Die Redoxpotentiale liegen zwischen $E_{1/2}=0.458$ V für Komplex **49a** und 0.669 V für Komplex **49d**. Die Abfolge der Redoxpotentiale innerhalb der elektronischen (**49a** bis **49d**) und sterischen (**49b**, **49e-g**) Serie verhält sich analog zu den (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(CHPh)-Komplexen. Allerdings sind die Absolutwerte der Halbstufenpotentiale im Vergleich zu den Benzyliidenkomplexen jeweils 30 bis 50 mV kathodisch verschoben. Dies deutet auf eine etwas stärker elektronendonierende Wirkung der Indenylideneinheit im Vergleich zur Benzyliideneinheit hin.

3.1.8. Kristallstrukturanalyse eines (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexes

Die Kristallstruktur eines der sieben synthetisierten Indenylidenkomplexe sollte analysiert werden, um eventuelle strukturelle Besonderheiten dieser Komplexklasse zu ermitteln. Komplex **49g** trägt den NHC_{ewg}-Liganden mit der sterisch anspruchsvollsten *N*, *N'*-Dialkylsubstitution und ist strukturell daher am interessantesten. Einkristalle dieses Komplexes wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von **49g** in CH₂Cl₂/Isopropanol an Luft erhalten. Diese Methode setzt eine hohe Stabilität des Komplexes voraus und ist im Falle von **49g** problemlos anwendbar. Die aus der Kristallstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 48 gezeigt.

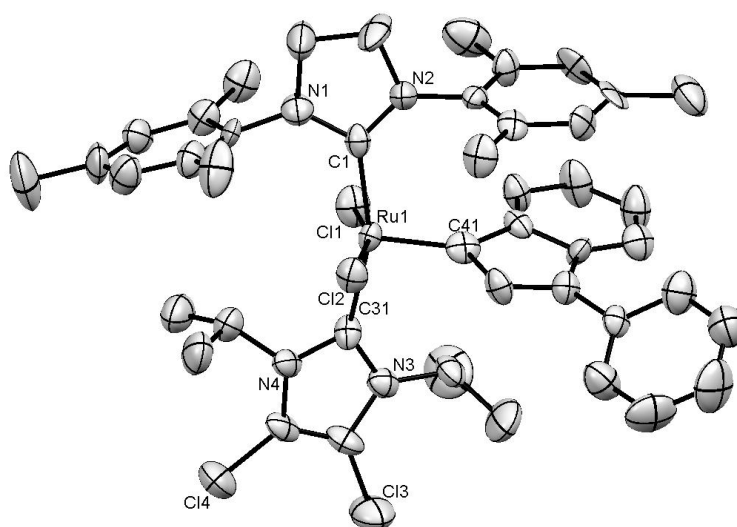


Abbildung 48: Kristallstruktur des Komplexes **49g** (ORTEP).

Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel für Komplex **49g** sind in Tabelle 7 aufgeführt.

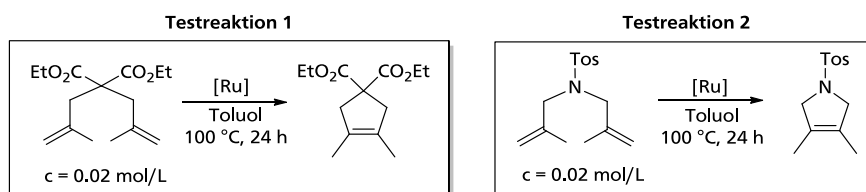
Tabelle 7: Wichtige Bindungslängen und -winkel für Komplex **49g**.

Bindungslänge [pm] (σ [pm])		Bindungswinkel [°] (σ [°])	
Ru-C ₁ (=C _{SIMes})	205.2 (0.9)	C _{SIMes} -Ru-C _{NHC(ewg)}	160.4 (0.4)
Ru-C ₃₁ (=C _{NHC(ewg)})	205.7 (0.9)	Cl ₁ -Ru-Cl ₂	162.6 (0.1)
Ru-C ₄₁ (=C _{Indenyliden})	186.3 (0.9)		
Ru-Cl ₁	239.6 (0.3)		
Ru-Cl ₂	239.3 (0.3)		

Wie bei Komplex **48d** ist das Rutheniumzentrum in Komplex **49g** quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei das Indenyliden-Kohlenstoffatom die Pyramidenspitze besetzt. Eine leichte Verzerrung der quadratischen Grundfläche ist möglicherweise auf den hohen sterischen Anspruch der *N*, *N'*-Isopropylgruppen zurückzuführen. Trotz dieses hohen sterischen Anspruchs sind die beiden NHC-Ruthenium-Bindungslängen mit 205.2 bzw. 205.7 ppm signifikant kürzer als in vergleichbaren (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂-Benzylidenkomplexen wie Komplex **48d** (207.2(8) und 207.8(7) ppm), oder Herrmanns symmetrischem Bis(NHC)RuCl₂-Benzylidenkomplex **9a** (210.7(3) und 211.5(3) ppm).⁵² Die beiden NHC-Ruthenium-Bindungslängen Ru-C₁ und Ru-C₃₁ sind trotz des stark unterschiedlichen NHC-Donorvermögens nahezu identisch, wie dies auch bei Komplex **48d** der Fall ist.

3.1.9. Evaluierung der katalytischen Aktivität von (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexen

Die RCM-Aktivität der Komplexe **49a-g** wurde anhand zweier Testreaktionen mit den sterisch anspruchsvollen Dienen Diethyldimethallylmalonat und *N,N*-Dimethallyl-*N*-tosylamid evaluiert (Schema 16), um den Zusammenhang zwischen elektronischen bzw. sterischen Eigenschaften der Komplexe und ihrer katalytischen Effizienz zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt.



Schema 16: RCM-Testreaktionen zur Evaluierung der katalytischen Aktivität der Komplexe **49a-g**.

Tabelle 8: Ergebnisse der RCM-Testreaktionen für die Komplexe **49a-g**.

Testreaktion	Kat.-Beladung/ mol%	Umsatz [%]						
		49a	49b	49c	49d	49e	49f	49g
1	0.5	50 ^a	71	58	67	69	77	63
1	0.2	22/36 ^a	37/5 ^a	28/22 ^a	42/3 ^a /22 ^b /18 ^c	24/3 ^a	58/37 ^a	45/23 ^a
2	0.5	92 ^a	98	97	98	96	98	99
2	0.2	75 ^a	97	93	81, 32 ^c	91	98	85
2	0.1	58 ^a	77	60	45	72	80	66

^a Reaktionstemperatur = 80 °C; ^b Substratkonzentration = 1 mol/L;

^c Reaktion in reinem Substrat ohne Lösungsmittel.

Aufgrund der höheren thermischen Stabilität erreichen Indenylidenkomplexe ihr Aktivitätsoptimum in Metathesereaktionen im Vergleich zu analogen Benzylidenkomplexen i. d. R. bei höheren Temperaturen. Im Falle der Komplexe **49b** bis **49g** liegt dieses Optimum bei etwa 100 °C. Die einzige Ausnahme bildet Komplex **49a**, der bei etwa 80 °C die höchste Aktivität erreicht, was auf eine geringere Stabilität dieses Komplexes gegenüber den Komplexen **49b-g** hindeutet.

Die Ergebnisse der RCM-Testreaktionen bei 0.5 mol% Katalysatorbeladung (s. Tabelle 8) zeigen nur relativ geringe Aktivitätsunterschiede zwischen den Komplexen **49a** bis **49g**. In Testreaktion 2 werden unter diesen Bedingungen praktisch quantitative Umsetzungen erreicht. Bei geringeren Beladungen stellt sich Komplex **49f** in allen Fällen als effizientester Präkatalysator heraus.

Zusätzlich wurde der Effekt erhöhter Substratkonzentrationen auf die katalytische Effizienz der (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexe untersucht (hier anhand des Komplexes **49d**). Entgegen den Ergebnissen einer Studie von Dorta et al., wonach eine erhöhte Substratkonzentration die Katalysatoreffizienz erhöhen kann,¹²¹ konnte hier keine Verbesserung festgestellt werden. Dies gilt sowohl bei einer Substratkonzentration von 1 mol/L als auch bei reinem Substrat ohne Lösungsmittel.

Um die katalytischen Eigenschaften der Komplexe **49-g** hinsichtlich Stabilität, Initiierungsgeschwindigkeit und Aktivität genauer untersuchen zu können, wurden RCM-Screenings mit dem Substrat Diethyldimethylmalonat bei einer Katalysatorbeladung von 0.2 mol% durchgeführt (Testreaktion 1, Schema 16). Der Umsatz wurde über einen Zeitraum von 8 h jeweils nach 60 min mittels Gaschromatographie bestimmt. Der Endumsatz wurde

jeweils nach 24 h ermittelt. Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse der elektronischen Serie, Abbildung 50 die der sterischen Serie.

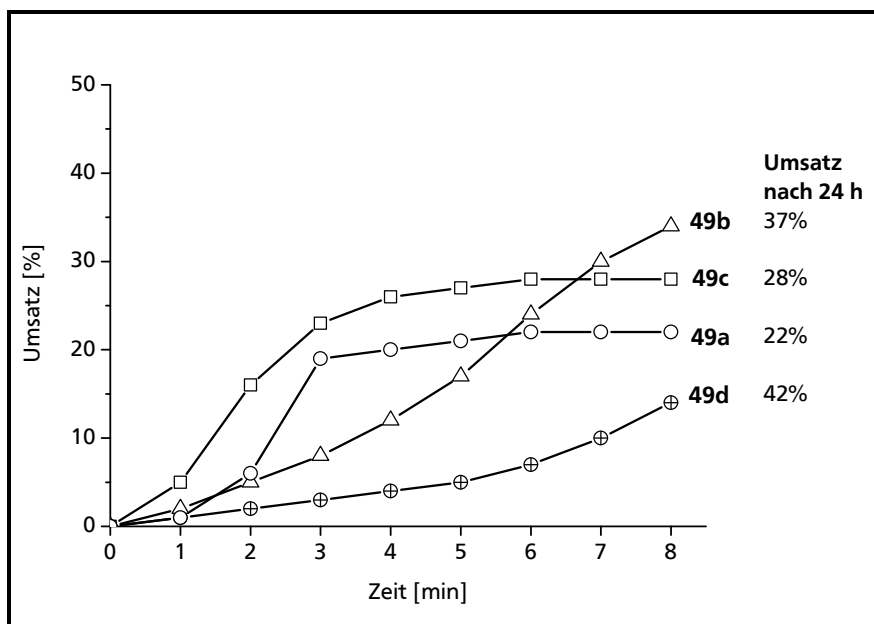


Abbildung 49: RCM-Screening der Komplexe **49a-d** (elektronische Serie) in Testreaktion 1; Katalysatorbeladung: 0.2 mol%.

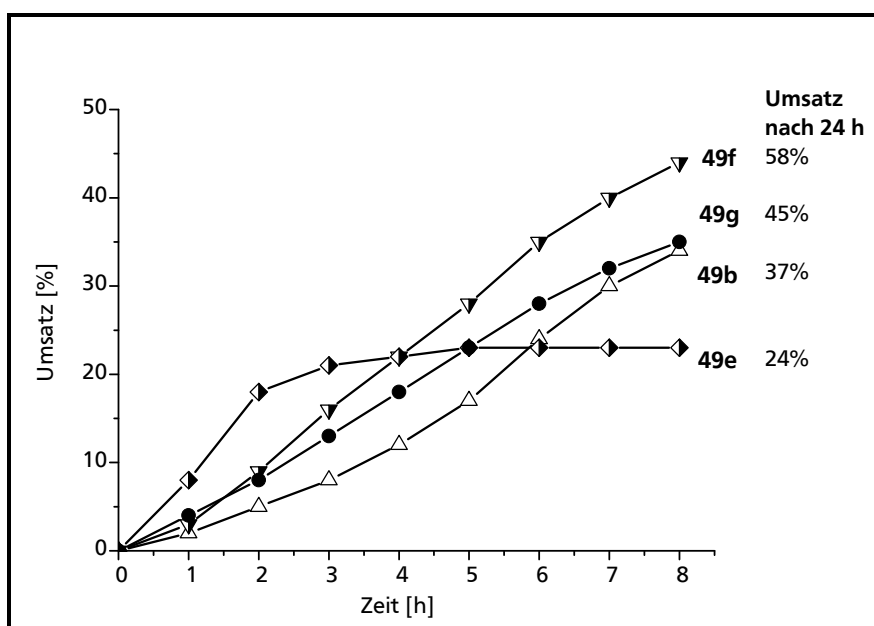


Abbildung 50: RCM- Screening der Komplexe **49b, 49e-g** (sterische Serie) in Testreaktion 1; Katalysatorbeladung: 0.2 mol%.

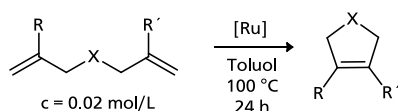
Bei einer Katalysatorbeladung von 0.2 mol% liegen die Umsätze i. d. R. unter 50%, so dass Aktivitätsunterschiede und -abstufungen zwischen den einzelnen Komplexen deutlich erkennbar sind.

Die Komplexe **49a** und **49c** initiieren vergleichsweise schnell, scheinen aber nach ca. 4 h bereits zersetzt zu sein, da keine weitere Umsetzung des Substrates mehr erreicht wird. **49b** und **49d** zeigen eine deutlich langsamere Initiierung. Bei Komplex **49d** werden nach 8 h 15% und nach 24 h 42% Umsatz erreicht. Dies deutet auf eine hohe thermische Stabilität des Komplexes **49d** verbunden mit einer langsamen Freisetzung der katalytisch aktiven Spezies hin. Im Vergleich zu **49d** initiiert **49b** schneller und erreicht früher den maximalen Umsatz.

Innerhalb der sterischen Serie erreicht der am schnellsten initiierende Komplex **49e** den geringsten Umsatz. Bereits nach 5 h scheint **49e** zersetzt zu sein, es wird kein weiterer Substratumsatz mehr erreicht. Die Komplexe **49b**, **49g** und **49f** zeigen ein ähnliches Initiierungsverhalten, anhand des Umsatzes nach 24 h zeigt sich jedoch deutlich die Überlegenheit des Komplexes **49f**. Eine vergleichsweise schnelle Initiierung bei relativ hoher Stabilität sorgt hier für die beste katalytische Effizienz.

Im Vergleich der sieben (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexe ist **49f** der effizienteste Präkatalysator. Dieser Komplex ist in einer Synthesestufe ausgehend von einem kommerziell erhältlichen Rutheniumprecursor in sehr hoher Ausbeute zugänglich. Seine breite Anwendbarkeit in der RCM sterisch anspruchsvoller Substrate bestätigen die in Tabelle 9 gezeigten Ergebnisse.

Tabelle 9: Bestimmung der RCM-Aktivität des Komplexes **49f**.



Eintrag	Substrat	Kat.-Beladung [mol%]	49f	Eintrag	Substrat	Kat.-Beladung [mol%]	49f
			Umsatz [%]				Umsatz [%]
1		0.05	96	7		0.5	73
2		0.5	77	8		0.5	86
3		0.2	91	9		0.5	99
4		0.2	98	10		0.5	99
5		0.5 0.2	99 87	11		0.1 0.05	99 79

Die Aktivität des Komplexes **49f** ist deutlich höher als die des Tetranitro-substituierten (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexes **11**⁵⁴ und vergleichbar mit der Effizienz des Komplexes **48e** (vgl. Tabelle 4). Bei Beladungen von 0.2 bis 0.5 mol% können tetrasubstituierte Olefine nahezu quantitativ umgesetzt werden. Bei trisubstituierten Olefinen sind sogar 0.05 mol% ausreichend, um quantitativen RCM-Umsatz zu erzielen. Diallyldiphenylsilan kann mit 0.1 mol% Katalysatorbeladung quantitativ umgesetzt werden, was mit anderen Olefinmetathesekatalysatoren bisher nicht möglich war (Eintrag 11). Generell sind die (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=Ind)-Komplexe **49a-g** im Vergleich zu (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexen leichter zugänglich, da sie direkt aus einem kommerziell verfügbaren Precursor synthetisiert werden können, wohingegen der zur Synthese der Benzylidenanaloga eingesetzte Pyridinkomplex **8-[H]** relativ aufwendig hergestellt werden muss.

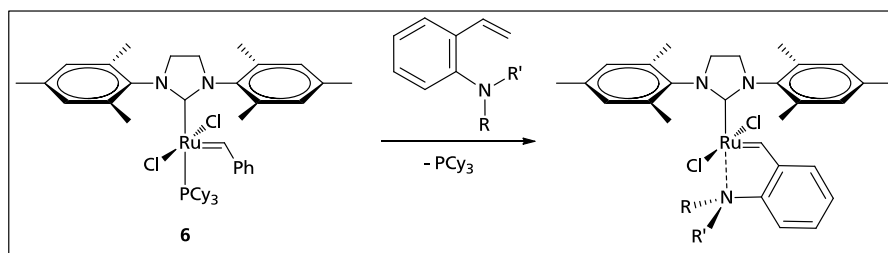
Wie im Falle des (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(=CHPh)-Komplexes **48e** ist die hohe katalytische Effizienz des Komplexes **49f** in der RCM sterisch anspruchsvoller Olefine auf die spezifische Kombination zwischen Initiierungsgeschwindigkeit und Komplexstabilität einerseits sowie andererseits der Geschwindigkeit, mit der der Katalysezyklus durchlaufen wird, zurückzuführen: Wenn über einen ausreichend langen Zeitraum die katalytische Spezies mit einer Geschwindigkeit bereitgestellt wird, die der RCM-Produktbildungsgeschwindigkeit entspricht, führt dies zu sehr effizienten katalytischen Umsetzungen.

3.2. Synthese und Bestimmung der katalytischen Aktivität neuartiger Ru-*N*-Chelatkomplexe

Die Bereitstellung von Ruthenium-basierten Olefinmetathese-Katalysatoren, die durch externe Stimuli aktiviert werden können, ist besonders aus anwendungstechnischer Sicht relevant, da die katalytische Umsetzung unter Verwendung latenter Präkatalysatoren sehr gezielt gestartet werden kann. Beispielsweise können latente Katalysatoren mit einem ROMP-Monomer gemischt und gelagert werden. Die Polymerisation kann dann zum gewünschten Zeitpunkt und am gewünschten Ort durch Aktivierung des Katalysatorkomplexes gestartet werden.¹²² Bisher werden latente Olefinmetathese-Katalysatoren in der Regel durch Temperaturerhöhung^{65-66, 72} oder Zusatz von Säure aktiviert.¹²³ Aus praktischen Gesichtspunkten deutlich attraktiver und einfacher zu handhaben erscheint jedoch die Aktivierung des Katalysators durch Einstrahlung von Licht. Derartige photoschaltbare Katalysatoren sind bisher nur wenig erforscht.^{68, 124-125} Ruthenium-*N*-Chelatkomplexe, wie sie in Kapitel 1.2.6 vorgestellt wurden, weisen i. d. R. eine relativ geringe Aktivität in RCM- und ROMP-Reaktionen auf. Verantwortlich dafür ist die starke Ruthenium-Stickstoff-Bindung und die dadurch erschwerte Aktivierung bzw. sehr langsame Initiierung des Komplexes. Durch Einführung einer Funktionalität mit schaltbaren elektronischen Eigenschaften am chelatisierenden Stickstoffatom könnte sich ein Komplex erzeugen lassen, der durch einen externen Stimulus aktivierbar ist. Hierfür bietet sich ein Ferrocenylsubstituent an: Ferrocen lässt sich durch Oxidation bzw. Reduktion reversibel zwischen der Oxidationsstufe +II und +III hin- und herschalten.¹²⁶ Die Oxidation kann hierbei auch durch Licht geeigneter Wellenlänge erfolgen.¹⁰⁹ Durch Oxidation eines entsprechenden Ruthenium-*N*-Chelatkomplexes könnte die Ruthenium-Stickstoff-Bindung geschwächt und die Initiierung des Komplexes massiv beschleunigt werden. Basierend auf diesen Überlegungen war im Rahmen dieser Arbeit ein Ruthenium-Präkatalysator mit Ferrocen-funktionalisiertem *N*-Chelatliganden zu entwickeln, der in Gegenwart von RCM-Substraten oder ROMP-Monomeren latentes Verhalten zeigt und durch (Photo)-Oxidation aktiviert werden kann.

3.2.1. Synthese eines Ferrocen-funktionalisierten Ru-*N*-Chelatkomplexes

Die Darstellung von Ruthenium-*N*-Chelatkomplexen erfolgt i. d. R. durch Umsetzung eines Grubbs II-Komplexes mit einem Stickstoff-funktionalisierten Styrolderivat (Schema 17).



Schema 17: Synthesestrategie zur Darstellung von Ruthenium-*N*-Chelatkomplexen.

Diese Strategie zur Synthese eines redoxsensitiven *N*-Chelatkomplexes erfordert zunächst die Herstellung eines entsprechenden Ferrocen-funktionalisierten Styrolderivats. Mittels Ullmann-Kupplung wurde Iodferrocen mit *o*-Aminobenzaldehyd zum Ferrocen-funktionalisierten Aldehyd **50** umgesetzt. Dieser kann in einer Wittig-Reaktion zum Styrolderivat **51** olefiniert werden.

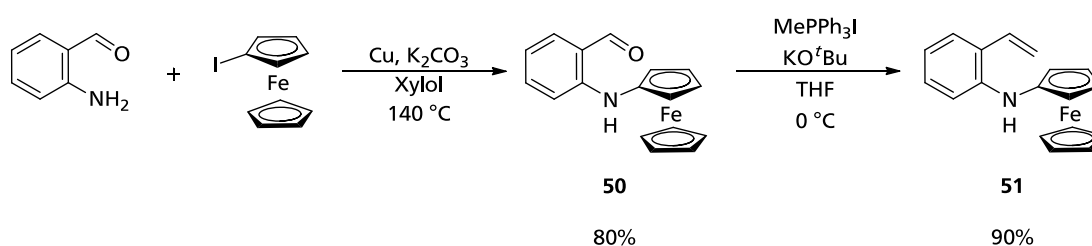


Abbildung 51: Synthese des Ferrocen-markierten Styrolderivats **51**.

Die Darstellung des Ruthenium-*N*-Chelatkomplexes **52** durch Umsetzung des Styrolderivates mit Grubbs II gelang nicht. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der geringen Stabilität der Komplexe **6** bzw. **52** in Gegenwart der freien Aminfunktion des Styrolderivats.

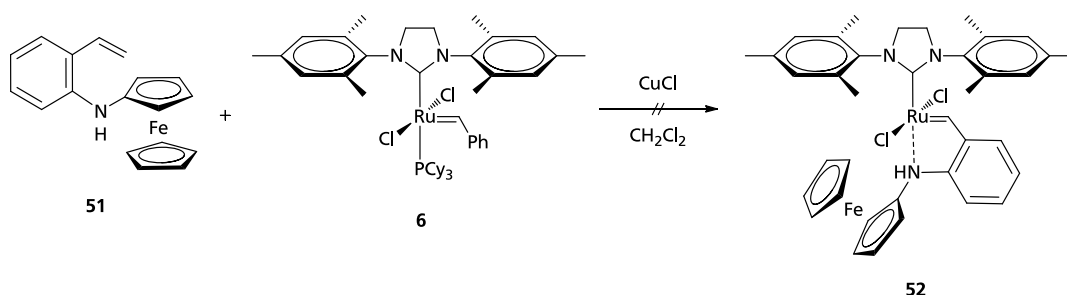


Abbildung 52: Syntheserversuch des Ferrocen-markierten Ruthenium-*N*-Chelatkomplexes **52**.

Durch Umsetzung mit Methyljodid in Gegenwart von *n*-Butyllithium kann die freie Aminfunktion am Aldehyd **50** methyliert werden. Anschließende Wittig-Olefinierung ergibt das Styrolderivat **54** (Abbildung 53). Dieses kann mit Grubbs II zum Ferrocen-

funktionalisierten Ru-*N*-Chelatkomplex **55** umgesetzt werden (Abbildung 54). Die Ausbeute an Komplex **55** liegt bei 50%.

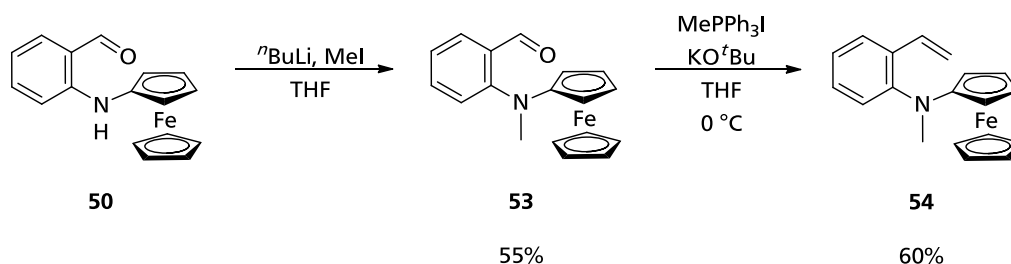


Abbildung 53: Synthese des Ferrocen-markierten Styrolderivats **54**.

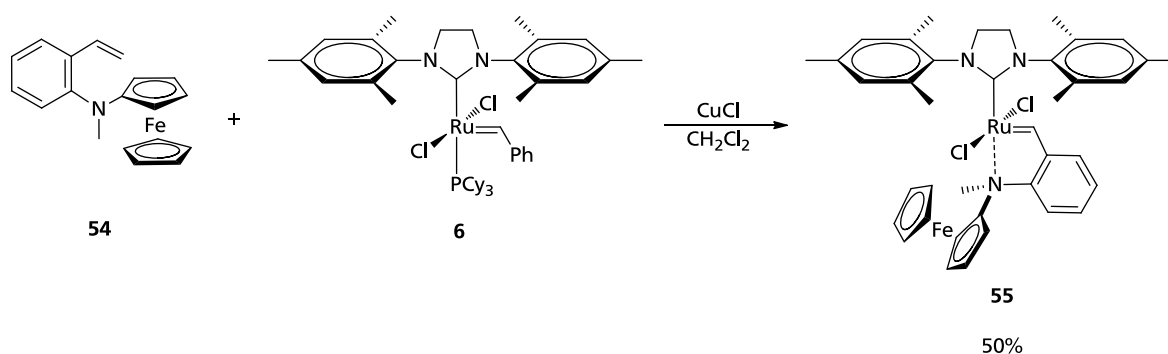


Abbildung 54: Synthese des Ferrocen-markierten Ruthenium-*N*-Chelatkomplexes **55**.

Komplex **55** weist eine unerwartet hohe Aktivität in der RCM-Reaktion von DEDAM (Abbildung 55) auf. Die Umsetzung verläuft in ähnlich hoher Geschwindigkeit wie im Falle des Grela-Komplexes **12**-[NO₂], einem sehr effizienten Olefinmetathese-Präkatalysator. Dies deutet auf eine hohe Initiierungsgeschwindigkeit des Komplexes **55** hin. Hohe Initiierungsgeschwindigkeiten und vergleichsweise hohe RCM-Aktivitäten wurden bisher für literaturbekannte Ruthenium-*N*-Chelatkomplexe nicht beobachtet.^{72-73, 127} Die untypisch hohe katalytische Aktivität des Komplexes **55** lässt sich durch das *N*-Alkyl-*N*-diarylsubstitutionsmuster am chelatisierenden Stickstoffatom erklären, welches eine relativ geringe Stickstoff-Basizität bewirkt^{II}: Studien von Hoefnagel et. al zeigen, dass ein Austausch eines Methyl- gegen einen Phenylsubstituenten zu einer Erhöhung des pK_s-Wertes der

^{II} Die elektronischen Eigenschaften (Hammett-Parameter) eines Ferrocenyl- und eines Phenylsubstituenten sind vergleichbar, der Ferrocenylsubstituent kann formal als Arylsubstituent angesehen werden. Siehe dazu: C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, "A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters", *Chem. Rev.* 1991, **91**, 165.

konjugierten Säure um 4 pK_s-Einheiten führt.¹²⁸ Dies ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Basizität des Stickstoffatoms um den Faktor 10000.

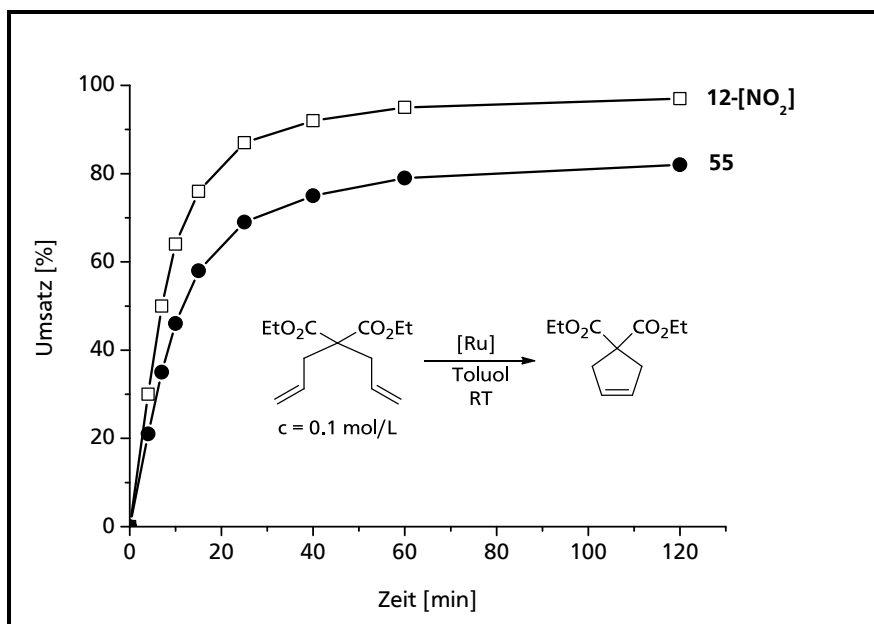


Abbildung 55: Vergleich der katalytischen Aktivität der Komplexe **12**-[NO₂] und **55**; Katalysatorbeladung: 0.1 mol%.

Die deutlich geringere Basizität des chelatisierenden Stickstoffatoms kann in einer schwächeren Ru-N-Bindung im Vergleich zu anderen Ru-N-Chelatkomplexen resultieren: Litertaturbekannte Ru-N-Chelatkomplexe wie **14**, **15**, **16** oder **20** (vgl. Kapitel 1.2.6) weisen i. d. R. entweder eine *N*-Aryl-*N*-dialkylsubstitution auf oder das chelatisierende Stickstoffatom ist in ein aromatisches System integriert. In diesen Fällen ist die Ru-N-Bindung offensichtlich relativ stark, die Komplexe müssen beispielsweise durch Zufuhr von Wärme für Metathesereaktionen aktiviert werden.^{72-73, 127}

Das ursprüngliche Ziel der Darstellung eines latenten Ruthenium-*N*-Chelatkomplexes, der durch Oxidation für ROMP- oder RCM-Reaktionen aktivierbar ist, war mit dem synthetisierten Komplex **55** nicht zu realisieren. Gleichzeitig eröffneten die beschriebenen unerwarteten Ergebnisse jedoch die Möglichkeit, strukturell ähnliche Ru-N-Chelatkomplexe zu entwickeln und diese hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität zu optimieren.

3.2.2. Synthese eines Ru-*N*-Chelatkomplexes mit *N,N*-Diaryl-*N*-methylsubstitution

Ein Ru-*N*-Chelatkomplex, bei dem im Vergleich zu **55** der Ferrocenyl- durch einen Phenylsubstituenten ersetzt ist, sollte ein ähnliches Aktivitätsprofil aufweisen wie Komplex **55**. Die Synthese eines Phenyl-substituierten Styrolliganden erscheint jedoch weniger

aufwendig, da das Edukt Iodbenzol im Gegensatz zu Iodferrocen kommerziell erhältlich ist. Die Synthese eines Ruthenium-*N*-Chelatkomplexes mit *N*-Methyl-*N*-phenyl-substituiertem Chelatliganden erschien daher wünschenswert. Das *N*-Methyl-*N*-phenyl-substituierte Styrolderivat **56** wurde analog zur Verbindung **54** durch Ullmann-Kupplung von *o*-Aminobenzaldehyd mit Iodbenzol, anschließender Methylierung und Wittig-Olefinierung hergestellt. Die einzelnen Schritte dieser dreistufigen Synthesesequenz erfolgen in guten bis sehr guten Ausbeuten (Abbildung 56).

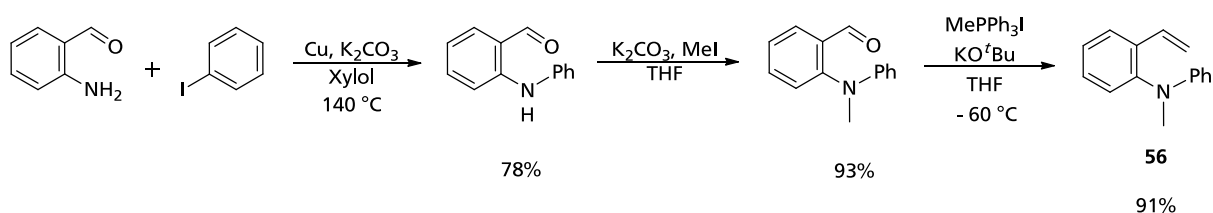


Abbildung 56: Synthese des Styrolderivats **56**.

Anstelle des Grubbs II-Komplexes wurde in Anlehnung an ein Patent der Firma Umicore¹²⁹ der Pyridinkomplex **25** als Rutheniumprecursor eingesetzt und mit dem Styrolderivat **56** in Toluol bei 75 °C umgesetzt. Nach chromatographischer Aufreinigung lässt sich Komplex **57** in 30%iger Ausbeute isolieren.

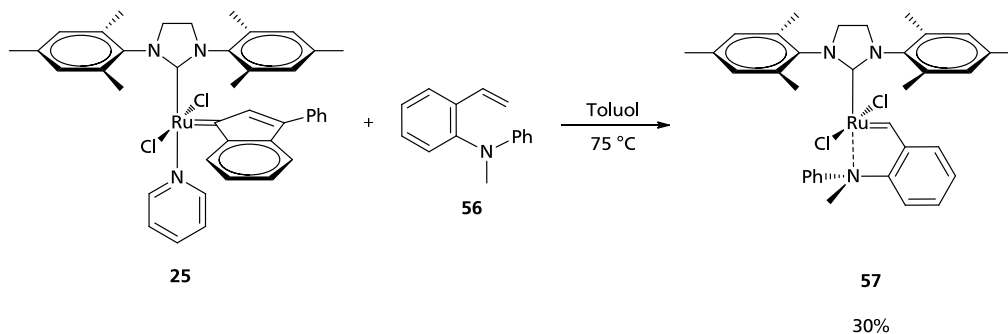


Abbildung 57: Synthese des Ruthenium-*N*-Chelatkomplexes **57**.

Ein Vergleich der katalytischen Aktivität des Komplexes **57** mit dem Grela-Komplex **12**-[NO₂] und dem Grubbs-Hoveyda-Komplex zweiter Generation **12** ist in (Abbildung 58) gezeigt.

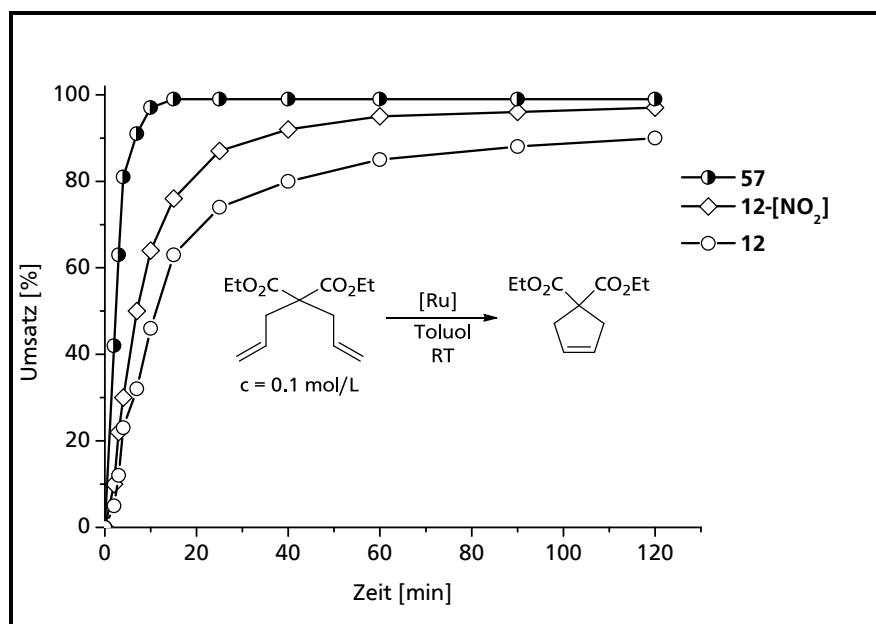


Abbildung 58: : Vergleich der katalytischen Aktivität der Komplexe **57**, **10** und **10-[NO₂]** bei RT;
Substrat: DEDAM; Katalysatorbeladung: 0.1 mol%.

Durch formalen Austausch des Ferrocenyl- gegen einen Phenylsubstituenten wird die Aktivität des Komplexes **57** gegenüber **55** erheblich gesteigert (vgl. Abbildung 55). Komplex **57** zeigt unter den gewählten Bedingungen in weniger als 20 min quantitativen Umsatz in der RCM-Reaktion von DEDAM. Im Vergleich dazu erreicht Komplex **12-[NO₂]** nach 120 min quantitativen Umsatz. Mit dem Grubbs-Hoveyda-Komplex zweiter Generation **12** verläuft die Umsetzung etwas langsamer als mit Komplex **12-[NO₂]**.

Die Verringerung der Reaktionstemperatur bei der Synthese des Komplexes **57** von 75 °C auf 65 bzw. 60 °C führt zur Bildung eines zweiten Isomers des Komplexes **57**, sehr wahrscheinlich eines Isomers mit *cis*-Dichlorokonfiguration (vgl. Kapitel 1.2.6). Die charakteristische ¹H-Resonanz des Benzylidenprotons im *trans*-Dichlorokomplex liegt bei 17.00 ppm, im *cis*-Komplex liegt sie bei 17.23 ppm. Das *cis/trans*-Verhältnis ergibt sich aus der Integration dieser Signale im ¹H-NMR-Spektrum. Mit sinkender Reaktionstemperatur steigt der Anteil des Isomers mit *cis*-Dichlorokonfiguration: Bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C beträgt das Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-Isomer 1.7:1, bei 60 °C 4:1 (Abbildung 59).

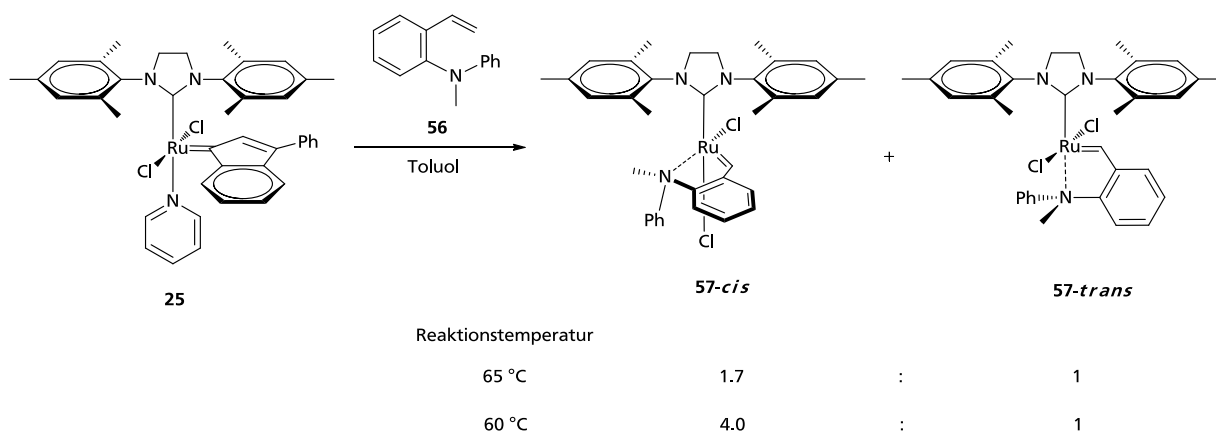


Abbildung 59: *Cis/trans*-Isomerie bei der Synthese des Komplexes 57.

Cis/trans-Isomere werden auch bei anderen Ruthenium-*N*- sowie Ruthenium-*S*-Chelatkomplexen beobachtet, wobei nur im Falle von Thioether-Chelatkomplexen wie **13c** der *cis*-Komplex das thermodynamisch begünstigte Isomer ist.¹³⁰⁻¹³¹ Katalytische Tests mit Komplex **57**^{III} sowie mit Mischungen der Komplexe **57** und **57-*cis*** zeigen abnehmende RCM-Aktivität mit zunehmendem Anteil an *cis*-Isomer (s. Abbildung 60). Während die Umsetzung von DEDAM zum RCM-Produkt bei RT mit *trans*-Komplex **57** in weniger als 20 min praktisch vollständig abläuft, zeigen *cis/trans*-Mischungen deutlich langsamere Umsetzungen. Vermutlich ist die geringe Aktivität im Falle der 4:1-Mischung lediglich auf den verbliebenen Anteil an *trans*-Komplex zurückzuführen. Komplex **57-*cis*** weist unter den gegebenen Bedingungen offenbar nahezu keine RCM-Aktivität auf. Dies entspricht der Beobachtung für andere Ruthenium(NHC)-Komplexe mit *cis*-Dichlorokonfiguration (vgl. Kapitel 1.2.6).

^{III} Das *trans*-Isomer **57-*trans*** wird im Folgenden nur noch mit **57** bezeichnet.

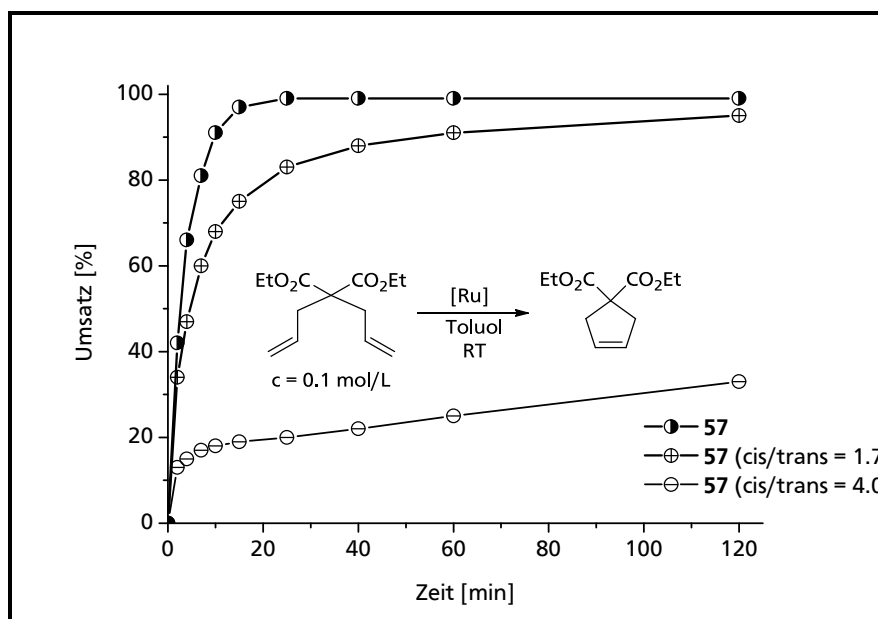


Abbildung 60: Vergleich der RCM-Aktivität des Komplexes **57** mit Mischungen aus *cis*- und *trans*-Isomer; Substrat: DEDAM; Katalysatorbeladung: 0.1 mol%.

3.2.3. Bestimmung der Initiierungsgeschwindigkeit eines Ru-*N*-Chelatkomplexes

Die Initiierungsgeschwindigkeit beschreibt die Geschwindigkeit, mit der der Präkatalysator die katalytisch aktive Spezies für eine Olefinmetathesereaktion freisetzt. Sie ist eine für jeden Präkatalysator spezifische Größe und wird im Wesentlichen durch die Ligandensphäre des Zentralmetalls bestimmt. Die Initiierungsgeschwindigkeit kann mittels UV-spektroskopischer Untersuchungen ermittelt werden. Derartige Messungen wurden von Thiel und Plenio et al. für eine ganze Reihe von Komplexen des Grubbs-Hoveyda-Typs zweiter Generation durchgeführt, die sich durch Substitution am Benzyliidenethersegment unterscheiden (Abbildung 61).¹³²⁻¹³³ Anhand dieser Messungen konnte der Zusammenhang zwischen elektronischen sowie sterischen Eigenschaften und der Initiierungsgeschwindigkeit Grubbs-Hoveyda-artiger Präkatalysatoren besser verstanden werden. Es zeigte sich, dass sich die Initiierungsgeschwindigkeit des klassischen Grubbs-Hoveyda-Komplexes **12** durch Einführung elektronenziehender Gruppen in 4- oder 5-Position (Komplexe **12**-{F}, **12**-{NO₂}, **12**-[F] und **12**-[NO₂]) deutlich erhöhen lässt (Tabelle 10).¹³³ Noch schneller initiiierende Komplexe werden erhalten, wenn die Isopropoxy-Funktion durch eine Methoxy-Funktion (Komplexe **58**-[H] und **58**-[NO₂]) ersetzt wird.

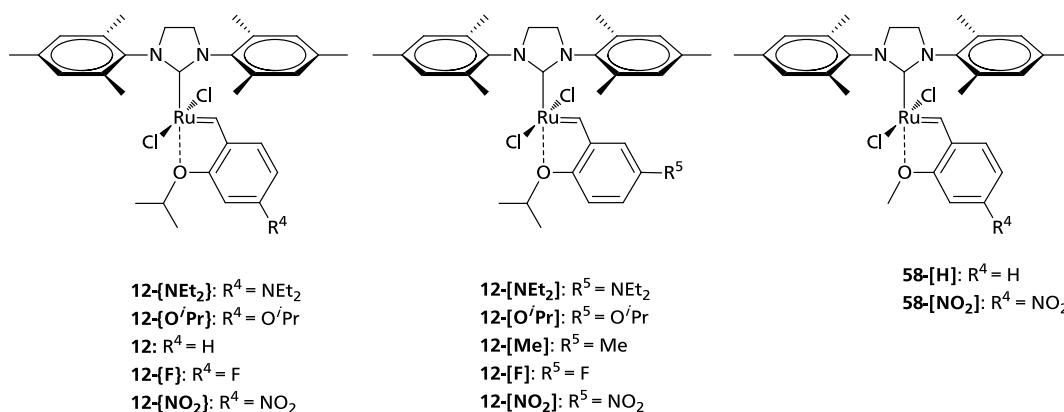


Abbildung 61: Elektronisch und sterisch variierte Grubbs-Hoveyda-Komplexe zweiter Generation.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} , die als Maß für die Initiierungsgeschwindigkeit eines Komplexes in einer Olefinmetathese-Reaktion herangezogen werden kann, wird durch UV-spektroskopische Messungen ermittelt (s. u.). Tabelle 10 zeigt einen Vergleich der k_{obs} -Werte der Komplexe **12-{R}** und **12-[R]** in der Reaktion mit DEDAM bei 30 °C in Toluol (mit $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ mol/L}$). Die Ergebnisse der Arbeiten von Thiel und Plenio et al. liefern einen umfangreichen Datensatz, der es erlaubt, gewonnene Daten neuartiger Komplexe mit denen bekannter Präkatalysatoren zu vergleichen und einzuordnen.

Tabelle 10: Vergleich der Initiierungsgeschwindigkeiten variiert Grubbs-Hoveyda-Komplexe.^a

	12-{NEt₂}	12-{O'Pr}	12-{H}	12-{F}	12-{NO₂}
k_{obs} [s ⁻¹]	$6.16 \cdot 10^{-5}$	$3.72 \cdot 10^{-4}$	$9.98 \cdot 10^{-4}$	$3.22 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$
	12-[NEt₂]	12-[OiPr]	12-[Me]	12-[F]	12-[NO₂]
k_{obs} [s ⁻¹]	$7.93 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-3}$	$5.27 \cdot 10^{-4}$	$3.27 \cdot 10^{-3}$	$5.42 \cdot 10^{-3}$
	58-[H]	58-[NO₂]			
k_{obs} [s ⁻¹]	$5.69 \cdot 10^{-3}$	$4.33 \cdot 10^{-2}$			

^a $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ mol/L}$; $c(\text{Kat.}) = 10^{-4} \text{ mol/L}$; $T = 30 \text{ °C}$.

Grubbs-Hoveyda-Komplexe der zweiten Generation sind, wie auch Komplex **57**, i. d. R. grün gefärbt und zeigen eine intensive charakteristische UV-Absorptionsbande zwischen 325 und 450 nm, die höchstwahrscheinlich von einem LMCT-Übergang herrührt.¹³⁴ Zur Ermittlung

der Initiierungsgeschwindigkeit wird eine Lösung des Präkatalysators mit olefinischem Substrat (hier: DEDAM) versetzt. Dies führt zu einer zeitlichen Abnahme der Absorptionsintensität der entsprechenden Präkatalysatorbande. Die Initiierungsgeschwindigkeit des Komplexes **57** wurde mittels UV-spektroskopischer Untersuchungen ermittelt. Abbildung 62 zeigt eine Spektrenschar mit Absorptionsspektren, die während der Reaktion des Komplexes **57** ($c=10^{-4}$ mol/L) mit DEDAM ($c=10^{-2}$ mol/L) in Toluol nach unterschiedlichen Zeiten aufgenommen wurden.

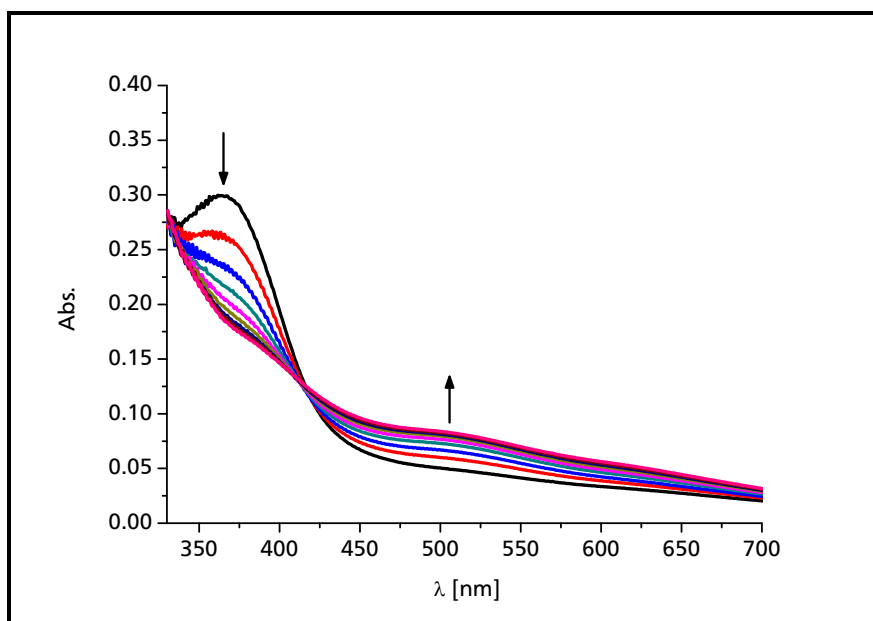


Abbildung 62: UV/Vis-Spektrenschar der Reaktion von **57** ($c=10^{-4}$ mol/L) mit DEDAM ($c=10^{-2}$ mol/L); $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

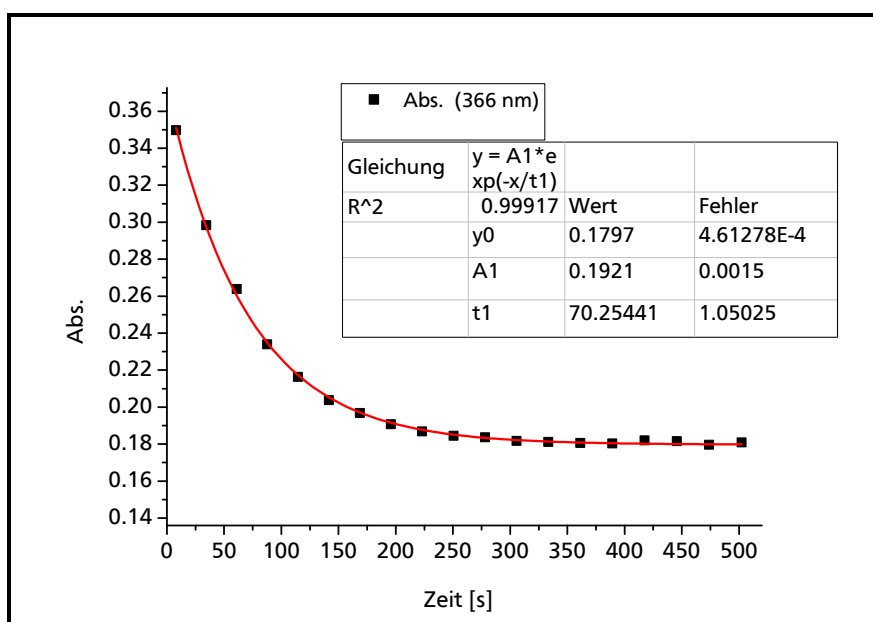


Abbildung 63: Abs.-Zeit-Kurve bei 366 nm.

Der zeitliche Verlauf der Absorptionintensität am Absorptionsmaximum (für Komplex **57** liegt dies bei 366 nm) kann analysiert werden. Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 63 gezeigt.

Die Abs.-Zeit-Kurve wurde mit der Funktion

$$y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0 \quad (\text{Gleichung 5})$$

gefittet. Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} ergibt sich durch

$$k_{\text{obs}} = 1/t_1 \quad (\text{Gleichung 6})$$

und ist eine Messgröße für die Initiierungsgeschwindigkeit eines Olefinmetathese-Präkatalysators.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} wurde für verschiedene Konzentrationen an DEDAM ermittelt. Tabelle 11 zeigt einen Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für Komplex **57** mit dem Grubbs-Hoveyda-Komplex zweiter Generation **12** sowie dem Grela-Komplex **12**-[NO₂].

Abbildung 64 zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung der k_{obs} -Werte bei unterschiedlichen DEDAM-Konzentrationen. Diese Abbildung verdeutlicht die Unterschiede in den Initiierungsgeschwindigkeiten zwischen den Komplexen **57**, **12**-[NO₂] und **12**: Komplex **57** initiiert ca. 23 mal schneller als der Nitro-substituierte Grela-Komplex **12**-[NO₂] und etwa 120 mal schneller als der klassische Grubbs-Hoveyda-Komplex zweiter Generation **12** (hier bezogen auf eine DEDAM-Konzentration von 0.050 mol/L).

Tabelle 11: Vergleich der k_{obs} -Werte für die Komplexe **57**, **12** und **12-[NO₂]**.

c (DEDAM) [mol/L]	k_{obs} [s ⁻¹]		
	57	12	12-[NO₂]
0.01	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$1.17 \cdot 10^{-4}$	$4.87 \cdot 10^{-4}$
0.025	$2.92 \cdot 10^{-2}$	$2.53 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$
0.050	$5.35 \cdot 10^{-2}$	$5.26 \cdot 10^{-4}$	$3.23 \cdot 10^{-3}$
0.075	$9.24 \cdot 10^{-2}$	$7.41 \cdot 10^{-4}$	$3.42 \cdot 10^{-3}$
0.10	$1.28 \cdot 10^{-1}$	$9.98 \cdot 10^{-4}$	$5.42 \cdot 10^{-3}$
0.25	$3.17 \cdot 10^{-1}$	$2.51 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$
0.40	$4.72 \cdot 10^{-1}$	n. b.	n. b.
0.50	n. b.	$5.02 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$
0.60	$6.86 \cdot 10^{-1}$	n. b.	n. b.
0.75	n. b.	$6.76 \cdot 10^{-3}$	$2.64 \cdot 10^{-2}$
0.80	$9.15 \cdot 10^{-1}$	n. b.	n. b.
1.00	1.09	$8.67 \cdot 10^{-3}$	$3.45 \cdot 10^{-2}$

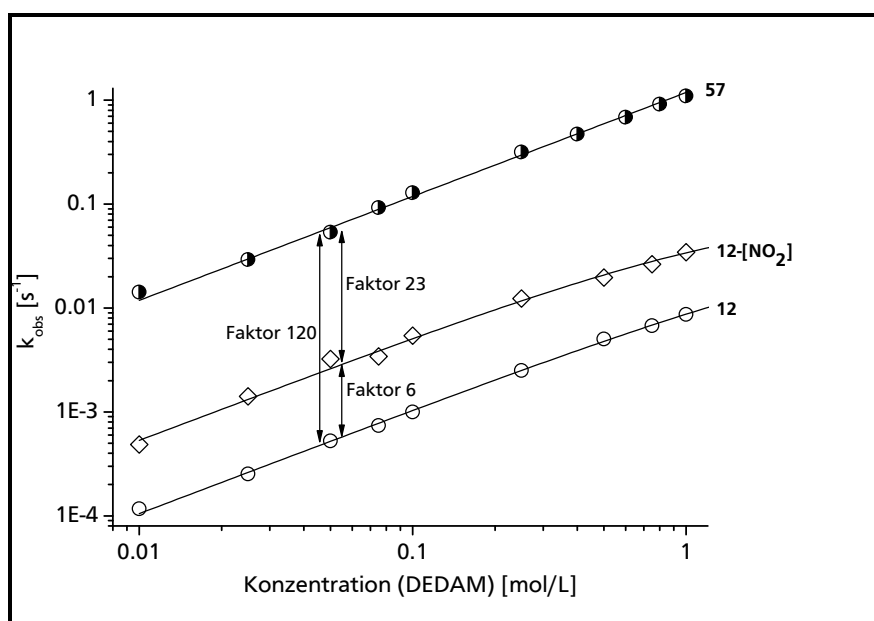


Abbildung 64: Vergleich der Initiierungsgeschwindigkeiten der Komplexe **57**, **12** und **12-[NO₂]**; T = 30 °C.

3.2.4. Kristallstrukturanalyse eines Ru-*N*-Chelatkomplexes

Um zu untersuchen, ob die außerordentlich hohe Initiierungsgeschwindigkeit des Komplexes **57** auf strukturelle Parameter zurückgeführt werden kann, wurden Einkristalle des Komplexes **57** durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von **57** in Cyclohexan erzeugt. Die Kristallstrukturanalyse ergibt die in Abbildung 65 gezeigte Molekülstruktur **57**.

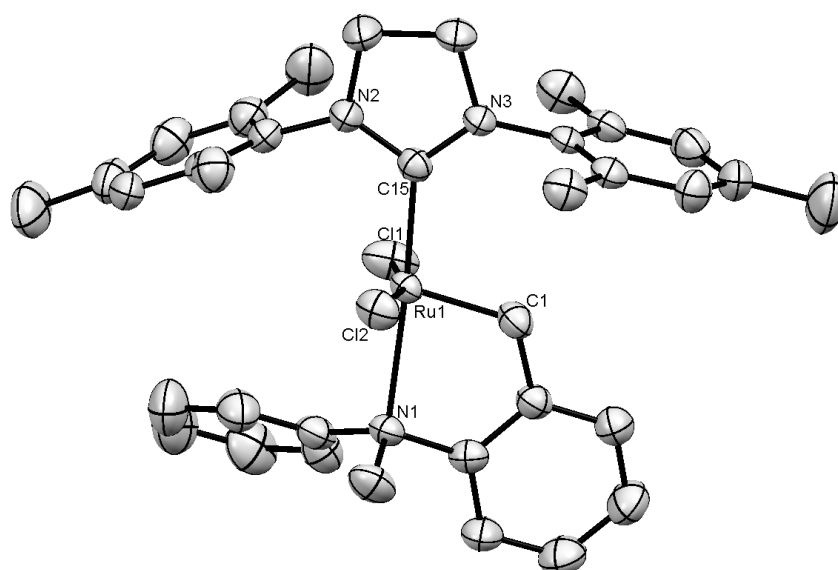


Abbildung 65: Kristallstruktur des Komplexes **57** (ORTEP).

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des Komplexes **57** sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Wichtige Bindungslängen und -winkel für Komplex **57**.

	Bindungslänge [pm] (σ [pm])		Bindungswinkel [°] (σ [°])
Ru-C ₁₅ (=C _{SiMes})	201.4 (0.5)	C ₁₅ -Ru-N ₁	175.5 (0.2)
Ru-C ₃₀ (=C _{Benzyliden})	182.6 (0.5)	Cl ₁ -Ru-Cl ₂	162.6 (0.6)
Ru-N ₁	234.7 (0.4)		
Ru-Cl ₁	234.0 (0.1)		
Ru-Cl ₂	235.0 (0.1)		

Eine Größe, die sich zum Verständnis der Beziehung zwischen strukturellen Parametern einerseits sowie der Initiierungsgeschwindigkeit andererseits heranziehen lassen könnte, ist die Ruthenium-Stickstoff-Bindungslänge (Ru-N₁) in Komplex **57**. Diese ist mit 234.7 pm zwar deutlich länger als beispielsweise der analoge Ruthenium-Sauerstoff-Abstand im Grubbs-Hoveyda-Komplex zweiter Generation (226.1 pm)⁶¹, was zunächst auf eine schwächere Ru-Heteroatombindung schließen lässt. Ein Vergleich mit strukturell ähnlichen aber deutlich weniger aktiven Stickstoffchelatkomplexen mit *N,N*-Dialkylsubstitution (**20-OMe**: d_{Ru-N} = 232.0 pm; **20-H**: d_{Ru-N} = 232.1 pm; **20-NO₂**: d_{Ru-N} = 231.9 pm; s. Abbildung 17, Kapitel 1.2.6) zeigt jedoch nur geringe Unterschiede in der Ru-N-Bindungslänge.⁷³ Anhand dieser Bindungslänge lässt sich offensichtlich nicht die hohe

Initiierungsgeschwindigkeit des Komplexes **57** erklären. Die Summe der drei C-N-C-Winkel im Komplex **57** beträgt 334.3° und ist damit nicht wesentlich größer als im Falle eines perfekten Tetraeders ($324,8^\circ$). Diese Daten lassen auf eine sp^3 -Hybridisierung des N-Atoms schließen. Diese wird auch in den Komplexen **20-OMe**, **20-H**, und **20-NO₂** gefunden. Auch die generelle Molekülstruktur (verzerrt quadratische Pyramide) ist typisch für (NHC)Ru(L)Cl₂(=CHR)-Komplexe. Zusammenfassend weist die Molekülstruktur von **57** kaum strukturelle Besonderheiten auf und liefert keine Erklärungen für die außergewöhnlich hohe Initiierungsgeschwindigkeit und katalytische Aktivität dieses Komplexes.

3.2.5. Evaluierung der RCM-Aktivität eines Ru-*N*-Chelatkomplexes

Auffällig bei der Analyse der Reaktivität des Komplexes **57** ist die hohe Geschwindigkeit, mit der RCM-Umsetzungen erfolgen (vgl. Abbildung 58). Die katalytische Effizienz von **57** ist offenbar signifikant höher als die der Komplexe **12** und **12-[NO₂]**. Dies gilt gleichermaßen für die RCM-Substrate DEDAM (s. Abbildung 58) und *N,N*-Diallyl-*N*-tosylamid (Abbildung 66).

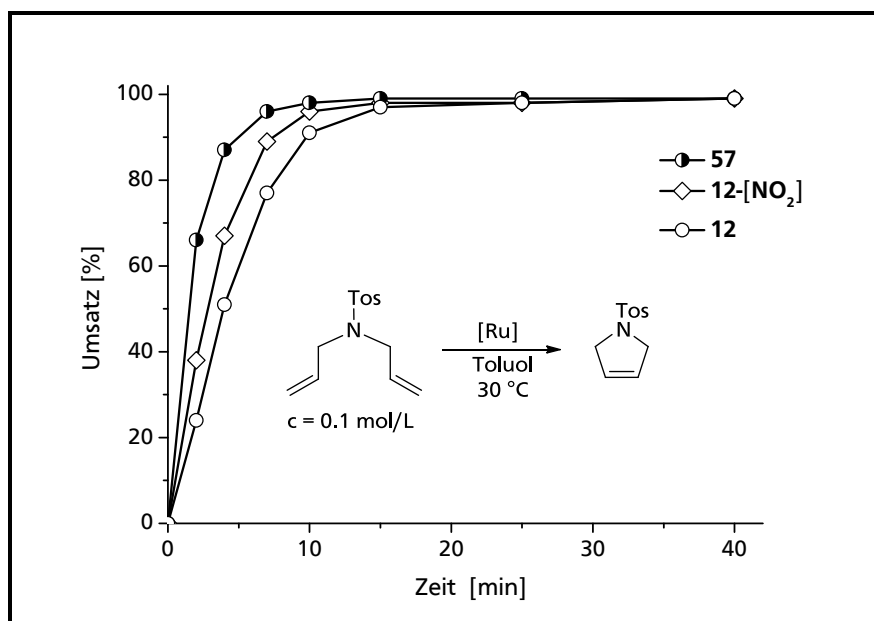


Abbildung 66: Vergleich der katalytischen Aktivität der Komplexe **57**, **12** und **12-[NO₂]** bei 30 °C; Katalysatorbeladung: 0.05 mol% (entspricht 500 ppm).

Die höhere Aktivität des Komplexes **57** gegenüber den Komplexen **12** und **12-[NO₂]** zeigt sich noch deutlicher anhand der RCM-Umsetzung von *N,N*-Diallyl-*N*-tosylamid bei 0 °C (Abbildung 67). Selbst bei derart niedrigen Temperaturen ist eine effiziente RCM-Umsetzung mit 0,1 mol% **57** (entspricht 1000 ppm bezogen auf das RCM-Substrat) möglich: Der Umsatz

nach 120 min Reaktionszeit beträgt 84%, was angesichts dieser geringen Reaktionstemperatur bemerkenswert ist.

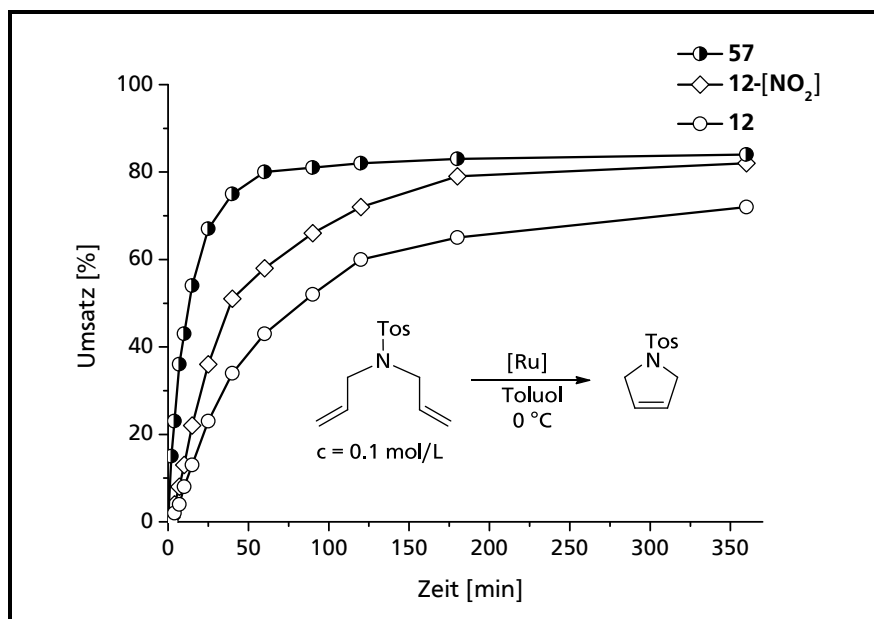


Abbildung 67: Vergleich der katalytischen Aktivität der Komplexe **57**, **12** und **12-[NO₂]** bei 0 °C; Katalysatorbeladung: 0.1 mol% (entspricht 1000 ppm).

Um die optimale Reaktionstemperatur für RCM-Reaktionen mit Komplex **57** zu ermitteln, wurden RCM-Reaktionen mit *N,N*-Diallyl-*N*-tosylamid bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Bei Durchführung der RCM von *N,N*-Diallyl-*N*-tosylamid bei 40 bzw. 50 °C (Katalysatorbeladung: 500 ppm bezogen auf das RCM-Substrat) ist zu beobachten, dass quantitativer Umsatz des RCM-Substrats bereits nach acht (40 °C) bzw. zwei Minuten (50 °C) erreicht wird (Abbildung 68).

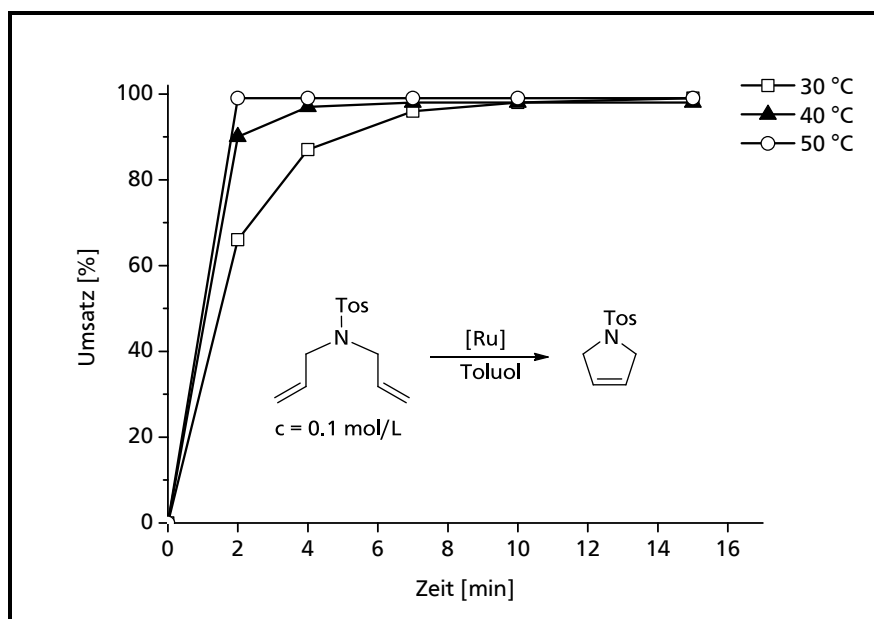


Abbildung 68: Zeit-Umsatzkurven für die RCM von *N,N*-Diallyl-*N*-Tosylamid mit Komplex **57** bei 30, 40 und 50 °C. Katalysatorbeladung: 0.05 mol% (entspricht 500 ppm).

Bei 60 °C und 500 ppm Katalysatorbeladung nimmt die Aktivität des Komplexes **57** im Vergleich zu einer Reaktionstemperatur von 50 °C ab, es wird nur noch ein Endumsatz von 90% erreicht (50°C: 99%). Grund hierfür ist vermutlich die bei höheren Temperaturen einsetzende Zersetzung des Präkatalysators. Es ist davon auszugehen, dass das Temperaturoptimum für RCM-Umsetzungen mit Komplex **57** bei etwa 50 °C liegt. Dies impliziert eine relativ hohe Temperaturstabilität des Komplexes **57**, wie sie für derart schnell initiiierende Präkatalysatoren untypisch ist. Komplex **57** weist also nicht nur eine sehr hohe Initiierungsgeschwindigkeit sondern auch eine relativ hohe Stabilität auf. Dies resultiert offenbar in sehr schnellen und effizienten RCM-Umsetzungen.

Um zu überprüfen, ob eine deutliche Reduktion der Katalysatorbeladung bei 50 °C noch immer zu effizienten RCM-Umsetzungen führt, wurden entsprechende Reaktionen bei 100 bzw. 50 ppm Katalysatorbeladung durchgeführt (Abbildung 69). Die Ergebnisse zeigen, dass selbst bei einer Katalysatorbeladung von 50 ppm der Umsatz des RCM-Substrats *N,N*-Diallyl-*N*-tosylamid nach 15 min noch über 90% beträgt. Dies konnte bis dato mit keinem anderen Ruthenium-Metathesekatalysator erreicht werden.

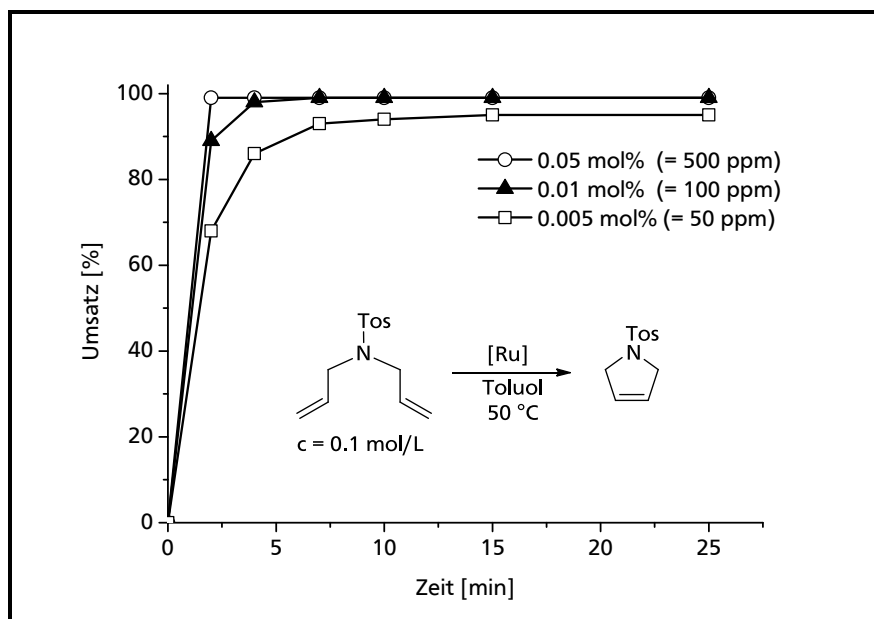


Abbildung 69: Zeit-Umsatzkurven für die RCM von *N,N*-Diallyl-*N*-Tosylamid mit Komplex ... bei Katalysatorbeladungen von 500, 100 und 50 ppm.

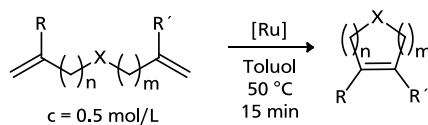
Der große Vorteil, den Komplex **57** gegenüber allen anderen literaturbekannten Ruthenium-Komplexen zeigt, ist die effiziente Umsetzung der RCM-Substrate DEDAM und *N,N*-Diallyl-*N*-tosylamid innerhalb sehr kurzer Zeit bei gleichzeitig sehr geringer Katalysatorbeladung. Dies gilt ebenso für eine Reihe weiterer RCM-Substrate, wie ein vergleichendes Screening mit den Komplexen **57**, **10-NO₂**, **12** und **25**, aus dem Komplex **57** dargestellt wird, zeigt (Tabelle 13).

Der Vergleich der Ergebnisse aus Tabelle 13 zeigt in einigen Fällen eine signifikant höhere katalytische Effizienz des Komplexes **57** gegenüber den Komplexen **12-NO₂** und **12** (Einträge 3, 5, 6 und 8). In den übrigen Fällen ist der Unterschied weniger stark ausgeprägt, jedoch werden in allen untersuchten Reaktionen mit Komplex **57** die besten Ergebnisse erreicht.

Die Aktivität des Komplexes **25** in den beiden getesteten Reaktionen (Eintrag 1 und 7) ist deutlich geringer als die der drei anderen Komplexe, was auf die geringere Stabilität von **25** zurückzuführen ist. Fünf-, sechs- und siebengliedrige Ringe können mit Komplex **57** bei 50 °C und Beladungen von 25 bis 200 ppm nach 15 min Reaktionszeit in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Im Falle der fünf- und sechsgliedrigen RCM-Produkte (Eintrag 1, 3, 4, 6-9) wurde die Substratkonzentration auf 0.5 mol/L erhöht. Eine höhere Substratkonzentration ist gleichbedeutend mit einem geringeren Verbrauch an Lösungsmittel, was insbesondere im Hinblick auf industrielle Anwendungen von großer Relevanz ist. Die Tatsache, dass eine Erhöhung der Substratkonzentration nicht zu einem Abfall der Reaktivität des Komplexes **57** führt, ist daher positiv zu bewerten. Siebengliedrige RCM-Produkte wurden bei einer Substratkonzentration von 0.1 mol/L synthetisiert (Eintrag 2 und 5), da die entsprechenden

Edukte bei höheren Konzentrationen verstärkt zur Selbstmetathese (ADMET) unter Bildung von Oligomeren neigen können.^{13, 19}

Tabelle 13: RCM-Screening der Komplexe **57**, **12-[NO₂]**, **12** und **25**.^a



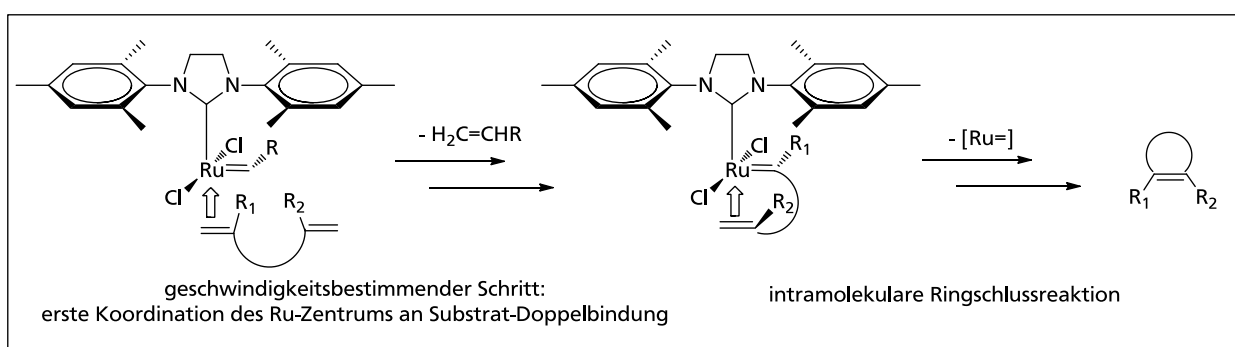
R = H, Me; R' = H
n, m = 1, 2

Eintrag	Substrat	Kat.-Beladung [ppm]	Umsatz [%]			
			57	12-[NO₂]	12	25
1		50	98 (94)	-	-	-
		25	84	70	61	60
2		200	93 (89) ^b	-	-	-
		100	82 ^b	67 ^b	76 ^b	-
3		150	99 (95)	-	-	-
		50	93	39	83	-
4		200	96 (94)	-	-	-
		150	90	76	80	-
5		100	95 (91) ^b	-	-	-
		50	91 ^b	28 ^b	55 ^b	-
6		100	97 (93)	-	-	-
		50	89	75	51	-
7		50	98 (95)	-	-	-
		25	87	77	68	37
8		200	84	29	65	-
		100	58	-	-	-
9		100	95 (91)	-	-	-
		50	58	36	15	-

^a Isolierte Ausbeuten in Klammern. ^b Substratkonzentration = 0.1 mol/L.

Die Unterschiede in der katalytischen Effizienz des Komplexes **57** im Hinblick auf RCM-Substrate, die zu di- bzw. trisubstituierten cyclischen Olefinen reagieren können (R₁, R₂=H

bzw. $R_1=H$, $R_2=Me$), sind relativ gering (Einträge 1 und 4 bzw. 8 und 9). Daraus lässt sich folgern, dass der erste Angriff des Rutheniumzentrums an der weniger substituierten Doppelbindung des Substrates der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der RCM-Reaktion ist (Schema 18). Der folgende intramolekulare Schritt, bei dem der Ringschluss erfolgt, scheint erheblich schneller zu sein und nicht wesentlich von der Substitution der Doppelbindung abzuhängen. Hingegen laufen RCM-Reaktionen, die zu tetrasubstituierten (R_1 , $R_2=Me$) Olefinen führen, deutlich langsamer ab. Dies kann auf den langsameren ersten Koordinationsschritt, in dem das Rutheniumzentrum an eine Methyl-substituierte Doppelbindung des Substrates koordinieren muss, zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 3.1.4 und 3.1.9).



Schema 18: Mechanistische Betrachtung der RCM-Reaktion.

Der Vergleich der katalytischen Aktivität unterschiedlicher Katalysatoren in Olefinmetathese-Reaktionen aber auch in allen anderen katalytischen Umsetzungen kann über die Bestimmung der Kenngrößen Turnover Number (TON) und Turnover Frequency (TOF) erfolgen. Die TON beschreibt per Definition die Anzahl an Substratmolekülen, die pro Katalysatormolekül in das Produkt der katalytischen Umsetzung umgewandelt werden:

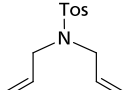
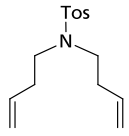
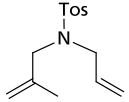
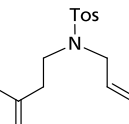
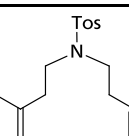
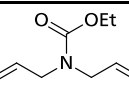
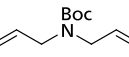
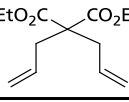
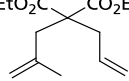
$$TON = \frac{U \times n_0}{n_{cat}} \quad \text{(Gleichung 7)}$$

mit U = Umsatz, n_0 = Ausgangsstoffmenge des Substrats, n_{cat} = Stoffmenge an eingesetztem Katalysator. Die TOF beschreibt die Anzahl an Substratmolekülen, die pro Katalysatormolekül und Zeiteinheit umgesetzt werden:

$$TOF/h^{-1} = \frac{U \times n_0}{n_{cat} \times t} = \frac{TON}{t} \quad \text{(Gleichung 8)}.$$

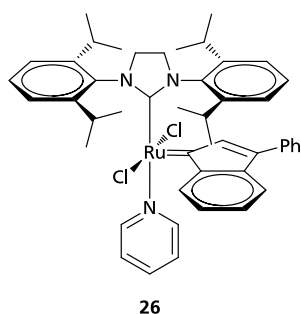
Wie Tabelle 14 zeigt, können mit Komplex **57** TON von bis zu 34800 und TOF von bis zu 139200 h⁻¹ erreicht werden (Eintrag 1). Die in Tabelle 14 aufgeführten TON- und TOF-Werte entsprechen einer deutlichen Verbesserung im Vergleich zu bisher veröffentlichten Daten.^{78, 89, 135} Dies gilt insbesondere für die Synthese von Stickstoff-Heterozyklen mittels RCM. Grubbs et al. berichteten kürzlich über die Synthese fünf-, sechs und siebengliedriger Stickstoff-Heterozyklen mit verschiedenen Ruthenium(NHC)-Alkylidenkomplexen.¹³⁵ In dieser Arbeit wurden Katalysatorbeladungen von 500 ppm und Reaktionszeiten von 8 h benötigt, um vollständigen Umsatz an *N*-Butyloxycarbonyl-*N*-diallylamid (Eintrag 7) zu erreichen. Dies entspricht einer TON von 2000 und einer TOF von 310 h⁻¹.

Tabelle 14: RCM-Aktivitätsparameter (TON+TOF) für Komplex **57**.^a

Eintrag	Substrat	Kat.-Beladung [ppm]	Umsatz [%]	TON / 10 ³	TOF / 10 ³ [h ⁻¹]
1		50	98	19.6	78.4
		25	84	33.6	134.4
2		200	93 ^b	4.7	18.6
		100	82 ^b	8.2	32.8
3		150	99	6.6	26.4
		50	93	18.6	74.4
4		200	96 ^b	4.8	19.2
		150	90 ^b	6.0	24.0
5		100	95 ^b	9.5	38.0
		50	91 ^b	18.2	72.8
6		100	97	9.7	38.8
		50	89	17.8	71.2
7		50	98	19.6	78.4
		25	87	34.8	139.2
8		200	84	4.2	16.8
		100	58	5.8	23.2
9		100	95	9.5	38.0
		50	58	11.6	46.4

^a Isolierte Ausbeuten in Klammern. ^b Substratkonzentration = 0.1 mol/L.

In einer Arbeit von Nolan und Slugovc wurden bei der RCM von Diethylmalonat-Derivaten



(Einträge 8 und 9) Katalysatorbeladungen von 250 bzw. 100 ppm an Komplex **26** eingesetzt, wobei vergleichbare Umsätze erzielt wurden (90% bzw. 96%). Diese stellen die bisher niedrigsten in der Literatur beschriebenen Katalysatorbeladungen auf dem Gebiet der Ruthenium-vermittelten Olefinmetathese dar. Allerdings konnten hier quantitative Umsätze erst nach 60 min erreicht werden. Dies

ergibt TON-Werte von 3600 bzw. 9600 und TOF-Werte von 3600 bzw. 9600 h⁻¹.⁷⁸ Insbesondere anhand des Vergleichs der TOF wird die höhere Effizienz des Komplexes **57** im Vergleich zu Komplex **26** deutlich.

3.3. Schaltbare Stereokontrolle in der ROMP von Norbornen

Die Mikrostruktur von Polymeren hat entscheidenden Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften und die daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten polymerer Werkstoffe. Es ist deshalb von Interesse, mikrostrukturelle Parameter wie z. B. das *cis/trans*-Verhältnis interner Doppelbindungen in Polyolefinen durch Verwendung geeigneter Polymersiationsinitiatoren zu kontrollieren. In Kapitel 1.3.3 wurden einige Komplexe vorgestellt, die die Synthese stereoregulärer ROM-Polymere ermöglichen. Stereoselektivität wird hierbei durch die Ligandensphäre der katalytisch aktiven Spezies induziert. Diese ist i. d. R. während des Katalysezyklus nicht durch äußere Faktoren beeinflussbar. Infolgedessen ist die Doppelbindungsgeometrie des gebildeten Polymers durch den eingesetzten Präkatalysator vorbestimmt. Nach bisherigem Stand der Forschung ist es nicht möglich, das *cis/trans*-Verhältnis im Verlauf des Polymerisationsvorganges zu steuern. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, durch Einsatz geeigneter Ruthenium-basierter Initiatoren die Kontrollierbarkeit der Doppelbindungsgeometrie von ROM-Polymeren während der Polymerisationsreaktion zu ermöglichen. Als potentiell geeignete Initiatoren boten sich hierfür elektronisch variierte Grubbs-Hoveyda- und Grubbs III-Komplexe an.

3.3.1. Vergleich elektronisch variierten Grubbs-Hoveyda- und Grubbs III-Komplexe

In unveröffentlichten Vorarbeiten von Leuthäuser und Peeck konnte gezeigt werden, dass in der durch Grubbs-Hoveyda-Komplexe katalysierten ROMP von 2-Norbornen die Substitution R in *para*-Position des aromatischen Ringes am NHC-Liganden die Doppelbindungsgeometrie und damit die Mikrostruktur des gebildeten Polynorbornens beeinflusst (Abbildung 70).¹³⁶⁻¹³⁷

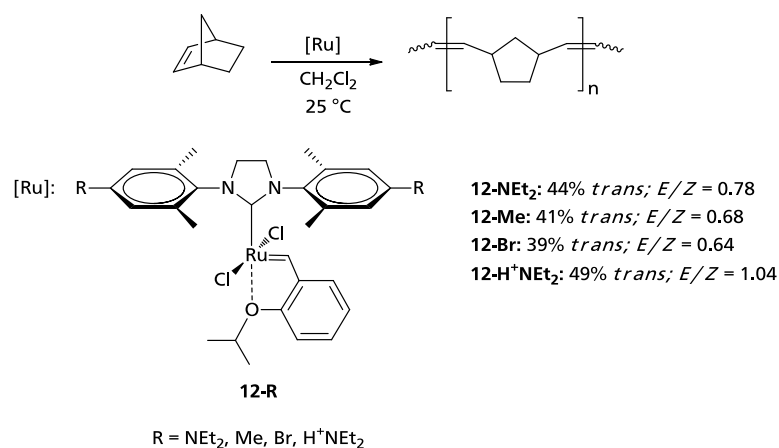


Abbildung 70: Variation des E/Z-Verhältnisses in der ROMP von 2-Norbornen mit elektronisch variierten Grubbs-Hoveyda-Komplexen.

In der Reihe $R = \text{NEt}_2, \text{Me}, \text{Br}$ sinkt der Anteil *trans*-konfigurierter Doppelbindungen in Polynorbornen mit Zunahme des elektronenziehenden Charakters des *para*-Substituenten, das *E/Z*-Verhältnis sinkt. Die Zunahme des elektronenziehenden Charakters des *para*-Substituenten geht einher mit abnehmender NHC-Donorstärke und folglich abnehmender Elektronendichte am Rutheniumzentrum. Die Protonierung des NEt_2 -Substituenten führt zu einer Verringerung der NHC-Donorstärke. Gleichwohl wird im Falle des protonierten Amino-Komplex ein Polymer mit einem signifikant erhöhten *E/Z*-Verhältnis erzeugt - entgegen dem zuvor beobachteten Zusammenhang zwischen abnehmender NHC-Donorstärke und abnehmendem *E/Z*-Verhältnis. Die durch den Einsatz elektronisch modifizierter Grubbs-Hoveyda-Komplexe erreichbare Variation der Doppelbindungsgeometrie liegt in der Größenordnung der Ergebnisse einer Arbeit von Leitner et al.: In dieser Arbeit wurde ebenfalls die ROMP von 2-Norbornen hinsichtlich des *E/Z*-Verhältnisses der entstehenden Polymere untersucht, wobei Ruthenium-Allylkomplexe mit chelatisierenden Phosphinliganden als Katalysatoren eingesetzt wurden (Abbildung 71).¹³⁸

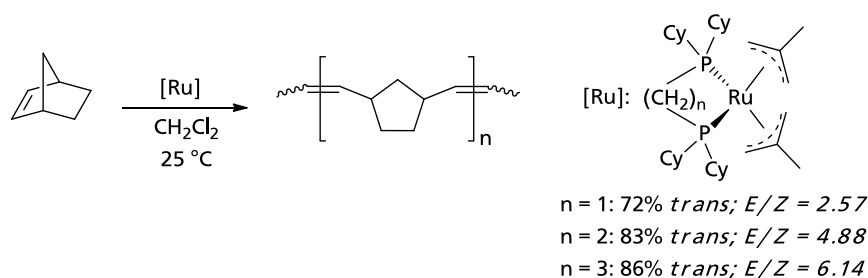


Abbildung 71: Variation des *E/Z*-Verhältnisses in der ROMP von 2-Norbornen mit Rutheniumallyl-Chelatkomplexen.

Die Veränderung der Alkylkettenlänge des chelatisierenden Phosphinliganden führt zu einer systematischen Variation des *E/Z*-Verhältnisses in Polynorbornen: Je größer die Kettenlänge, desto höher ist der Anteil an *trans*-konfigurierter Doppelbindung und desto größer das *E/Z*-Verhältnis. Die beschriebene strukturelle Veränderung des chelatisierenden Phosphinliganden führt zu einer Variation des *E/Z*-Verhältnisses von 2.57 bis zu 6.14.

Basierend auf den o. g. Ergebnissen wurde der Einfluss elektronischer Variation des NHC-Liganden in Grubbs-Hoveyda- und Grubbs III-Komplexen auf die Doppelbindungsgeometrie und Molekulargewichtsverteilung von Polynorbornen eingehend untersucht. Dazu wurden zusätzlich zu den bereits untersuchten Grubbs-Hoveyda-Komplexen **12-R** analoge Grubbs III-Komplexe **8-R** synthetisiert. Die entsprechenden Grubbs II-Komplexe wurden mit einem Überschuss an Pyridin umgesetzt und die erhaltenen Grubbs III-Komplexe **8-R** durch Ausfällen aus Pentan in guten Ausbeuten isoliert (s. Abbildung 72).

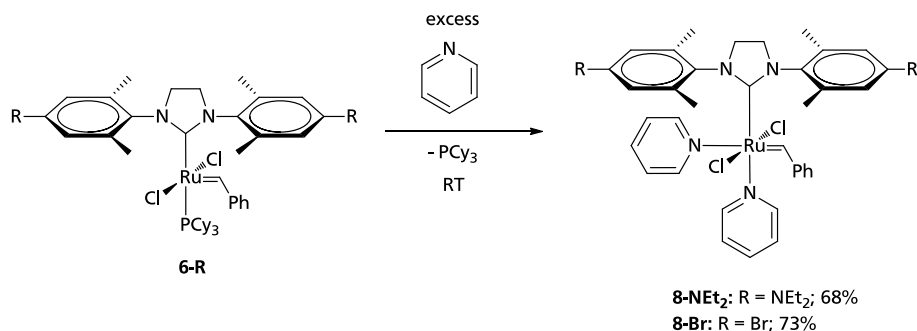
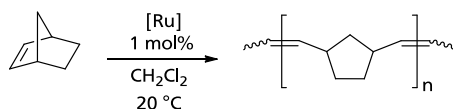


Abbildung 72: Synthese der Ruthenium(NHC)-Pyridinkomplexe **8-R**.

Die elektronisch variierten Grubbs-Hoveyda- und Grubbs III-Komplexe wurden als Initiatoren in der ROMP von Norbornen eingesetzt. Die gebildeten Norbornen-Polymere wurden isoliert und mittels ¹H-NMR und GPC untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 gezeigt. Das *E/Z*-Verhältnis ergibt sich aus der Integration der ¹H-NMR-Signale bei 2.44 und 2.78 ppm (Abbildung 73). Hierbei entspricht die Intensität des Signals bei 2.44 ppm dem Anteil *E*-konfigurierter Doppelbindungen, während das Signal bei 2.79 ppm dem Anteil *Z*-konfigurierter Doppelbindungen entspricht.

Tabelle 15: ROMP von Norbornen mit Grubbs-Hoveyda- und Grubbs III-Komplexen.



Eintrag	Initiator	Ausbeute [%]	<i>E/Z</i>	M _n [g/mol] ^a	PDI (= M _w /M _n) ^a	T _g [°C]
1	12-NEt₂	99	0.78	48500	1.65	55
2	12	99	0.68	42000	1.74	n. b.
3	12-Br	99	0.64	42500	1.91	58
4	12-H⁺NEt₂	99	1.04	41900	1.55	52
5	8-NEt₂ + 2 HCl	99	0.88	28000	1.28	n. b.
6	8-NEt₂ + 4 HCl	99	1.09	31300	1.57	n. b.
7	8-NEt₂	99	0.78	21700	1.57	n. b.
8	8	99	0.68	20000	1.40	n. b.
9	8-Br	99	0.64	23600	1.22	n. b.

^a Bestimmt mittels GPC in 1, 2, 4-Trichlorobenzol bei 140 °C relativ zu Polystyrolstandards;

M_n (theoret.) = 9400 g/mol.

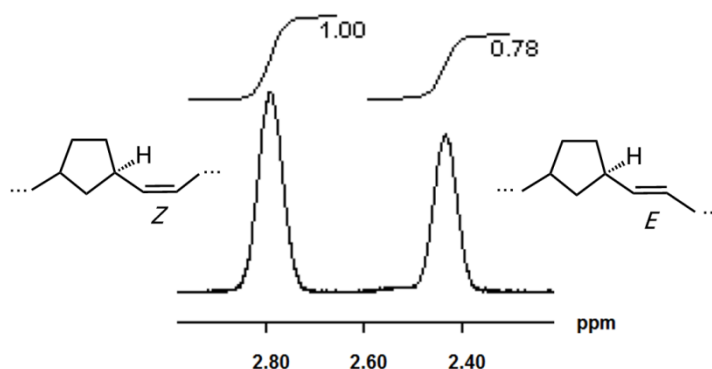


Abbildung 73: Bestimmung des *E/Z*-Verhältnisses anhand des ^1H -NMR-Spektrums von Polynorbornen.

Mit Grubbs III-Komplexen werden Polymere erhalten, die je nach Art des NHC-Substituenten R dieselbe Doppelbindungsgeometrie aufweisen wie die mit den analogen Grubbs-Hoveyda-Komplexen erzeugten. Dies entspricht den Erwartungen, da die katalytisch aktive Spezies nach erfolgter Initiierung im Falle der Grubbs III- und der Grubbs-Hoveyda-Komplexe identisch ist. Das *E/Z*-Verhältnis wird demzufolge von der Natur des NHC-Liganden bestimmt. Hervorzuheben ist die hohe Reproduzierbarkeit des *E/Z*-Verhältnisses in allen durchgeführten ROMP-Reaktionen: Die Abweichungen der Ergebnisse wiederholter Experimente sind kleiner 1%. Ein Vergleich der Einträge 4, 5 und 6 in Tabelle 15 zeigt, dass die Zugabe von zwei Äquivalenten HCl zum Amino-funktionalisierten Komplex **8-NEt₂** nicht ausreicht, um dieselbe Doppelbindungsgeometrie zu erzeugen wie mit Komplex **12-NEt₂**. Ursache hierfür sind die basischen Pyridinliganden, die bei Zugabe von Säure ebenfalls protoniert werden können und mit den Aminfunktionen um Protonen konkurrieren. Durch Zugabe von vier Äquivalenten HCl kann die vollständige Protonierung der Aminofunktionen am NHC gewährleistet werden. Die Doppelbindungsgeometrie entspricht dann der mit Komplex **12-NEt₂** erreichten.

Die Zugabe von zwei Äquivalenten HCl zu Komplex **12**, dem klassischen Grubbs-Hoveyda-Komplex zweiter Generation ohne protonierbare Funktionalität, hat keinen Einfluss auf das *E/Z*-Verhältnis im Vergleich zum gleichen Experiment ohne Säurezugabe. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die Variation des *E/Z*-Verhältnisses allein durch Anwesenheit von H^+ - oder Gegenionen beeinflusst wird.

Um zu klären, ob die Katalysatorbeladung einen Einfluss auf die Doppelbindungsgeometrie des ROM-Polymers hat, wurde die ROMP von Norbornen jeweils mit einer Beladung von 0.1 anstatt 1 mol% des Initiators **12-NEt₂** sowie der protonierten Variante **12-H⁺NEt₂** durchgeführt. Hierbei wurden dieselben *E/Z*-Verhältnisse erhalten wie bei höherer Beladung.

Dadurch wird die Annahme bestätigt, dass das *E/Z*-Verhältnis von der Natur des NHC-Liganden bestimmt wird.

Das theoretische zahlenmittlere Molekulargewicht $M_n(\text{theoret.})$ gibt an, welche Länge die gebildeten Monomerketten am Ende der Polymerisation für den Fall aufweisen müssen, dass 100% der eingesetzten Initiator-moleküle zur gleichen Zeit die Polymerisation starten und jedes Katalysatormolekül eine gleichlange Polymerkette bildet. In diesem Fall wäre außerdem $M_n = M_w$ und damit $\text{PDI} = 1.00$.

Während die mit den Komplexen **12-R** gebildeten Polynorbornene relativ breite Molekulargewichtsverteilungen (PDI von 1.55 bis 1.91) und lange Molekülketten von über 40000 g/mol bilden, sind die Polymere im Falle der Grubbs III-Komplexe **8-R** deutlich kürzer. Dies ist auf die höhere Initiierungsgeschwindigkeit von Grubbs III-Komplexen gegenüber Grubbs-Hoveyda-Komplexen zurückzuführen. Ursache hierfür ist die größere Labilität der Pyridinliganden (Grubbs III) im Vergleich zum Benzyliidenether (Grubbs-Hoveyda). Im Falle höherer Initiierungsgeschwindigkeiten (Grubbs III-Komplexe) ist der Anteil aktiver Spezies gegenüber unaktiviertem Präkatalysator in der Reaktionsmischung höher, resultierend in einem höheren k_i -Wert (vgl. Kapitel 1.5.2). Die Kettenlängen sind verglichen mit der langsamer initiierenden Grubbs-Hoveyda-Spezies kürzer.

Die erreichten Molekulargewichtsverteilungen sind bei den Komplexen **8-R** etwas enger (PDI zwischen 1.22 und 1.57), jedoch breiter als bei lebenden ROMP-Reaktionen (vgl. Kapitel 1.5.2). Dies deutet darauf hin, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen Kettentransferreaktionen ablaufen, die zu erhöhten Polydispersitäten führen.

Mit dem Ziel, den Einfluss des *E/Z*-Verhältnisses der synthetisierten Polynorbornene auf deren makroskopische Eigenschaften zu untersuchen, wurden drei Polymere mittels DSC analysiert und die Glasübergangstemperaturen T_g bestimmt (Einträge 1, 3 und 4): Die Werte variieren von $T_g = 52^\circ\text{C}$ bis $T_g = 58^\circ\text{C}$. Diese Unterschiede sind zwar nicht besonders groß, aber dennoch signifikant. Die Glasübergangstemperatur ist umso höher, je kleiner das *E/Z*-Verhältnis ist. Dies bedeutet: Mit systematischer Variation des NHC-Liganden im Initiator-komplex lassen sich auch die makroskopischen Eigenschaften des Polymers steuern.

3.3.2. pH-schaltbare Stereokontrolle in der ROMP von Norbornen

Durch Einsatz der Initiatoren **12-NEt₂** bzw. **12-H⁺NEt₂** lassen sich Polynorbornene mit signifikant unterschiedlichen *cis/trans*-Verhältnissen erzeugen (vgl. Tabelle 15). **12-NEt₂** kann durch Protonierung der Aminfunktion leicht in **12-H⁺NEt₂** umgewandelt werden. Durch Einsatz des protonierbaren Initiators **12-NEt₂** ergibt sich Möglichkeit, bei Einstellung geeigneter Reaktionsbedingungen die pH-induzierte Variation der Doppelbindungsgeometrie

während der ROMP von Norbornen zu realisieren. Bei Raumtemperatur verläuft die ROMP von Norbornen unter Einsatz von **12-NEt₂** jedoch so schnell, dass sich die pH-Schaltung experimentell nicht realisieren lässt. Die Zeitspanne, in der eine pH-Schaltung möglich ist, ist zu klein, da bereits nach wenigen Minuten voller Umsatz erreicht ist. Aus diesem Grund wurde die Reaktionstemperatur auf -50 °C gesenkt. Unter diesen Bedingungen wird vollständiger Monomerumsatz nach etwa 60 min erreicht (Abbildung 74).

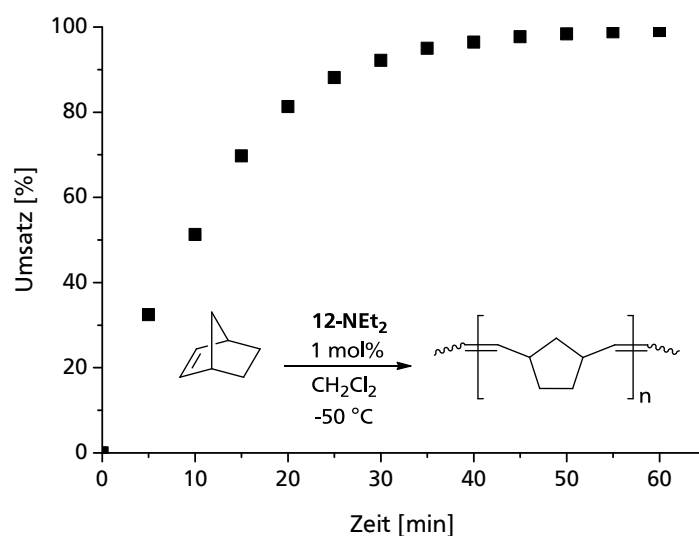
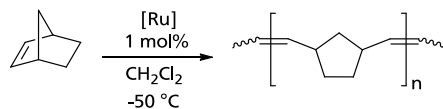


Abbildung 74: Zeit-Umsatzkurve für die ROMP von Norbornen mit Initiator **12-NEt₂** bei -50 °C.

Unter der Annahme, dass die Protonierung des aktiven Katalysators am Polymerkettenende sehr schnell verläuft, besteht bei dieser relativ geringen Reaktionsgeschwindigkeit die Möglichkeit, die Doppelbindungsgeometrie des Polynorbornens durch Säurezugabe gezielt zu variieren. Mit Komplex **12-NEt₂** wird bei -50° C und 1 mol% Katalysatorbeladung ein *E/Z*-Verhältnis von 0.64 erreicht, mit dem protonierten Komplex **12-H⁺NEt₂** wird ein *E/Z*-Verhältnis von 0.85 erzielt (siehe Tabelle 16). Nach Starten der ROMP mit **12-NEt₂** wurden nun jeweils nach unterschiedlichen Zeiten zwei Äquivalente HCl (in Dioxan) zugegeben, um eine vollständige Protonierung des aktiven Katalysators am Polymerkettenende zu gewährleisten. Wie Tabelle 16 zeigt, kann durch immer frühere Säurezugabe während der jeweiligen Polymerisationsreaktionen das *E/Z*-Verhältnis systematisch von 0.73 (Säurezugabe nach 10 min) auf 0.79 (5 min) und schließlich auf 0.82 (3 min) erhöht werden. Je weniger Zeit bis zur Säurezugabe vergeht, desto geringer ist der Unterschied des erhaltenen *E/Z*-Verhältnisses im Vergleich zum Ergebnis mit dem protonierten Komplex **12-H⁺NEt₂**. Diese

Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Doppelbindungsgeometrie des gebildeten Polynorbornens durch Säurezugabe kontrolliert werden kann.

Tabelle 16: pH-induzierte *E/Z*-Variation in der ROMP von Norbornen ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Initiator	Zugabe von HCl nach	Umsatz [%]	<i>E/Z</i>	M_n [g/mol] ^a	PDI (= M_w/M_n) ^a
12-NEt₂	-	99	0.64	37600	1.71
12-NEt₂	10 min	99	0.73	35900	1.69
12-NEt₂	5 min	99	0.79	35100	1.73
12-NEt₂	3 min	99	0.82	34700	1.71
12-H⁺NEt₂	-	99	0.85	31300	1.70

^a Bestimmt mittels GPC in 1, 2, 4-Trichlorobenzol bei 140 °C relativ zu Polystyrolstandards; M_n (theoret.) = 9400 g/mol.

Die Steuerung der Doppelbindungsgeometrie des Polynorbornens durch Säurezugabe während der ROMP-Reaktion resultiert in der Bildung von Polynorbornenblöcken mit unterschiedlichen *E/Z*-Verhältnissen vor und nach Protonierung des Initiators. Die erhaltenen Polymere können daher als Stereoblockcopolymere bezeichnet werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse belegen erstmalig die erfolgreiche systematische Variation der Doppelbindungsgeometrie eines ROM-Polymers *im Verlauf* der Polymerisationsreaktion.

4. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese neuartiger $(\text{NHC})\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}_2(=\text{CR}_1\text{R}_2)$ -Komplexe, durch deren Einsatz als Präkatalysatoren spezielle Fragestellungen im Bereich der Ringschlussmetathese (RCM) und ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP) adressiert werden sollten. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in vier Teilgebiete gliedern:

a) Entwicklung einer effizienten Synthesemethode zur Darstellung von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexen mit optimierten katalytischen Eigenschaften in der RCM sterisch anspruchsvoller Diene

Die Synthese tetrasubstituierter Olefine mittels RCM stellt hinsichtlich Katalysatorstabilität und -aktivität hohe Ansprüche an Olefinmetathese-Katalysatoren. Arbeiten von Vorfalt und Plenio⁵⁴ verdeutlichten, dass die Bereitstellung stabiler $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHR})$ -Komplexe, die eine effizientere Synthese tetrasubstituierter Olefine ermöglichen und zudem leicht zugänglich sind, wünschenswert ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neuartige $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe (**48e** und **48f**; s. Abbildung 75) synthetisiert und sowohl strukturell als auch hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften charakterisiert. Sie zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität und einfachen synthetischen Zugang aus.

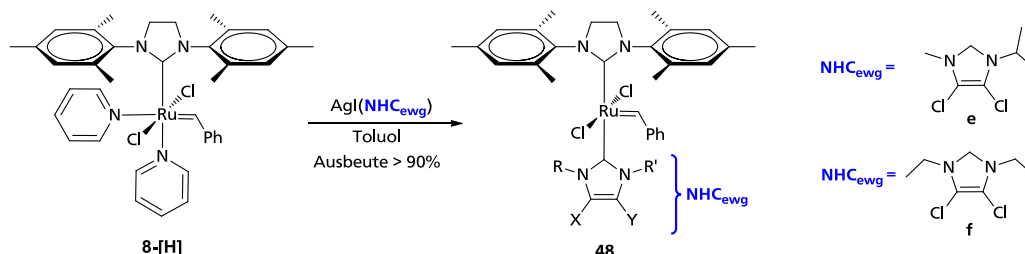


Abbildung 75: Synthese neuartiger $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe.

Durch sterische und elektronische Variation des NHC_{ewg} -Liganden lassen sich thermische Stabilität und Initiierungsgeschwindigkeit der $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe beeinflussen. Die katalytischen Eigenschaften der synthetisierten Komplexe wurden anhand verschiedener RCM-Reaktionen sterisch anspruchsvoller Diene untersucht (Abbildung 76).

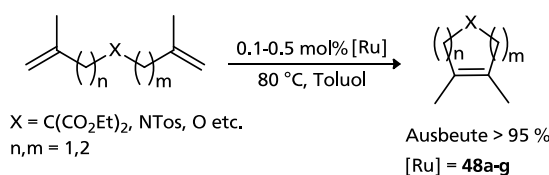


Abbildung 76: Synthese tetrasubstituierter Olefine mit den Komplexen **48a-g**.

Komplex **48e** erwies sich hierbei als aktivster Präkatalysator innerhalb einer Gruppe von sieben sterisch und elektronisch am NHC_{ewg} variierten Komplexen. Komplex **48e** ermöglicht die Synthese tetrasubstituierter zyklischer Olefine in nahezu quantitativen Ausbeuten bei Katalysatorbeladungen von lediglich 0.1 bis 0.5 mol%. Komplex **48e** ist damit der bisher aktivste Präkatalysator in der RCM sterisch anspruchsvoller Diene.

b) Entwicklung einer einstufigen Synthese zur Darstellung von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{Ind})$ -Komplexen und Untersuchung der katalytischen Aktivität dieser Komplexe in der RCM sterisch anspruchsvoller Diene

Der zur Herstellung der $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe **48a-f** benötigte $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(\text{Py})_2(=\text{CHPh})$ -Komplex ist nicht kommerziell verfügbar und muss in mehrstufiger Synthesesequenz in entsprechend geringer Ausbeute hergestellt werden. Diese eingeschränkte Verfügbarkeit des $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(\text{Py})_2(=\text{CHPh})$ -Komplexes stellt einen Schwachpunkt hinsichtlich der Synthese der $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})$ -Komplexe dar. Die Darstellung von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CR}_1\text{R}_2)$ -Komplexen mittels einstufiger Synthese ausgehend von einem kommerziell erhältlichen Ruthenium-Precursor erschien daher wünschenswert. Durch Übertragung des unter a) angewendeten Synthesekonzeptes auf $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{Ind})$ -Komplexe konnte dies erreicht werden: Sieben sterisch und elektronisch variierte $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{Ind})$ -Komplexe wurden unter Einsatz des kommerziell verfügbaren $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(\text{Py})(=\text{Ind})$ -Komplexes **25** in hohen Ausbeuten hergestellt (Abbildung 77).

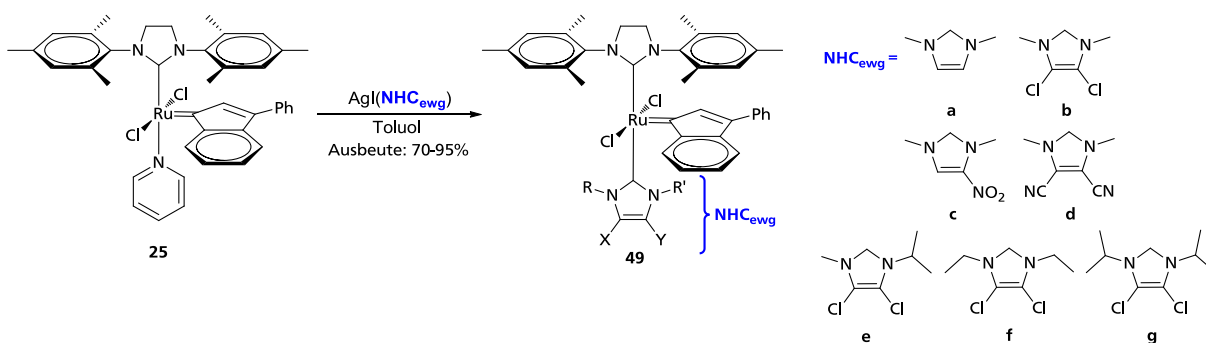


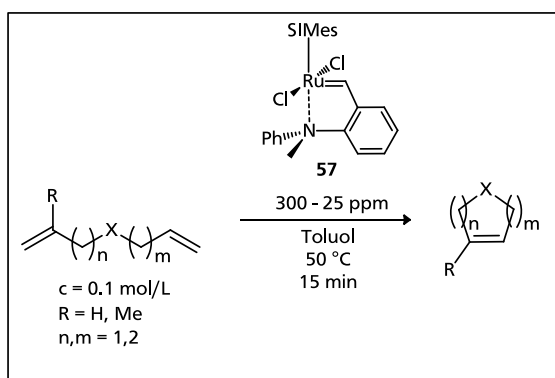
Abbildung 77: Synthetisierte $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{Ind})$ -Komplexe.

Die katalytische Aktivität der Komplexe **49a-f** ist mit den Benzyliden-Analoga **48a-f** vergleichbar, die $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{Ind})$ -Komplexe sind jedoch deutlich stabiler. Innerhalb der sieben hergestellten Komplexe ist **49f** der effizienteste Präkatalysator. Seine RCM-Aktivität ist mit der des $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2$ -Benzylidenkomplexes **48e** vergleichbar.

Die effiziente Herstellung der Komplexe **49a-f** stellt eine erhebliche Verbesserung der Zugänglichkeit von $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(=\text{CHR})$ -Komplexen im Vergleich zu literaturbekannten Synthesen dar.

c) Entwicklung eines hocheffizienten $(\text{NHC})\text{RuCl}_2$ -*N*-Chelatkomplexes für die Synthese di- und trisubstituierter zyklischer Olefine mittels RCM

Ein ursprüngliches Teilziel dieser Arbeit war es, einen latenten, durch (Photo-)Oxidation aktivierbaren Ruthenium-*N*-Chelatkomplex für RCM- oder ROMP-Reaktionen herzustellen. Der zu diesem Zweck synthetisierte Ferrocen-funktionalisierte Ruthenium-*N*-Chelatkomplex **55** zeigt jedoch bereits im nicht-oxidierten Zustand eine hohe Initiierungsgeschwindigkeit. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Zielsetzung geändert und anstelle eines latenten Katalysators der Ruthenium-*N*-Chelatkomplex **57** entwickelt. Dieser zeichnet sich im Vergleich zu Komplex **55** durch eine noch höhere Initiierungsgeschwindigkeit aus. Sein Einsatz in RCM-Reaktionen ermöglicht die Synthese di- und trisubstituierter zyklischer Olefine mit Katalysatorbeladungen von 25 bis 300 ppm (entsprechend 0.0025 bzw. 0.03 mol%) in einer Reaktionszeit von 15 min (Schema 19).



Schema 19: Schnelle RCM mit niedriger Katalysatorbeladung.

Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt eine besonders starke Verbesserung der katalytischen Effizienz bei der Synthese fünf-, sechs- und siebengliedriger Stickstoffheterozyklen: Durch Einsatz des Präkatalysators **57** gelingt die Darstellung von *N*-geschützten 2,5-Dihydropyrrolen mit Katalysatorbeladungen von 25 ppm (Ausbeute: 87%; TON=34800, TOF=139200 h^{-1}), die Synthese von 1,2,3,6-Tetrahydropyridinen mit 150 ppm (90% Ausbeute, TON=6000, TOF=24000 h^{-1}) und die Herstellung von 2,3,6,7-Tetrahydroazepinen mit 50 ppm (91%; TON=18200, TOF=72800 h^{-1}). Dieser Komplex wurde inzwischen patentiert und wird in Kürze kommerziell erhältlich sein (Vertrieb durch Umicore AG & Co. KG).

d) Schaltbare Kontrolle der Mikrostruktur von ROM-Polymeren durch Einsatz eines pH-sensitiven Initiators des Grubbs-Hoveyda II-Typs

Die Kontrolle der Mikrostruktur von Polymeren ist von großem Interesse, da diese Eigenschaften das makroskopische Verhalten des Polymers stark beeinflussen. Nach bisherigem Stand der Forschung konnte das *E/Z*-Verhältnis eines ROM-Polymers *während* des Polymerisationsvorganges nicht moduliert werden, da die Doppelbindungsgeometrie durch Wahl des eingesetzten Initiators vorbestimmt war. Dieses Problem wurde in dieser Arbeit durch Modifizierung des NHC-Liganden in Grubbs-Hoveyda- und Grubbs III-artigen Komplexen adressiert. Elektronisch variierte Grubbs-Hoveyda- und Grubbs III-artige Ruthenium(NHC)-Komplexe wurden synthetisiert und in der ROMP von Norbornen eingesetzt. Die elektronische Variation des NHC-Liganden resultiert in einer signifikanten Veränderung der Doppelbindungsgeometrie des Polynorbornens ($E/Z = 0.78$ bis $E/Z = 1.04$). Durch Protonierung eines Amino-substituierten NHC-Liganden lässt sich die Doppelbindungsgeometrie unter geeigneten Reaktionsbedingungen ($T = -50\text{ °C}$) *während* des Polymerisationsvorganges systematisch verändern (Abbildung 78).

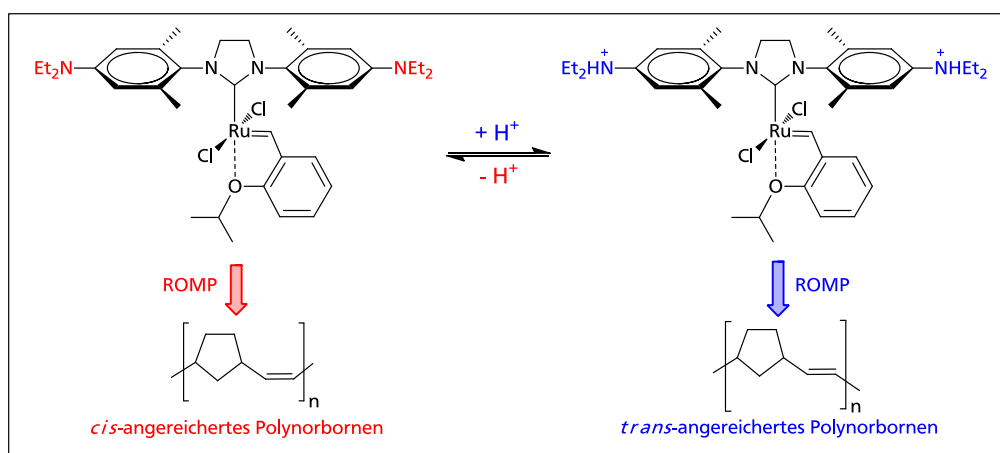


Abbildung 78: pH-schaltbare Stereokontrolle in der ROMP von Norbornen.

Der unprotonierte Komplex **12-NEt₂** liefert Polynorbornen mit einem *E/Z*-Verhältnis von 0.64, der protonierte Komplex **12-H⁺NEt₂** erzeugt Polynorbornen mit einem *E/Z*-Verhältnis von 0.85. In Abhängigkeit des Zeitpunkts der Säurezugabe zum aktiven unprotonierten Katalysator **12-NEt₂** werden *E/Z*-Verhältnisse zwischen diesen beiden Extrema erreicht (s. Tabelle 17). Durch diesen pH-Schaltprozess konnte erstmalig eine Kontrolle der stereochemischen Eigenschaften eines ROM-Polymers *im Verlauf* des Polymerisationsvorgangs und damit die Herstellung von Stereoblockcopolymeren realisiert werden.

Tabelle 17: Steuerung der PNB-Doppelbindungsgeometrie mittels pH-Schaltung.

Initiator	Zugabe von HCl nach	<i>E/Z</i>	Umsatz [%]
	-	0.64	99
12-NEt₂	10 min	0.73	99
	5 min	0.79	99
	3 min	0.82	99
12-H⁺NEt₂	-	0.85	99

Mit systematischer Variation des NHC-Liganden im Initiator-Komplex lassen sich auch die makroskopischen Eigenschaften des Polymers steuern: Je höher der *trans*-Anteil der Doppelbindungen im Polynorbornen, desto höher ist die Glasübergangstemperatur T_g .

5. Experimenteller Teil

5.1. [(NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(CHPh)] complexes with modified NHC_{ewg} ligands for efficient ring-closing metathesis leading to tetrasubstituted olefins

Experimental

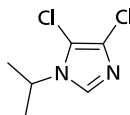
All chemicals were purchased as reagent grade from commercial suppliers and used without further purification unless otherwise noted. Solvents were dried by passing over Al₂O₃ and/or by storing over molecular sieves unless otherwise noted. Pyridine was degassed by freeze-pump-thaw cycles technique. Flash column and preparative thin layer chromatography were performed using silica gel 60 (0.063–0.20 mesh ASTM). TLC was performed by using silica gel 60 F₂₅₄ (0.2 mm) on alumina plates. NMR spectra were recorded on Bruker DRX500 and Bruker DRX300. Chemical shifts are given in ppm relative to TMS, coupling constants *J* are in Hz. MS spectra were recorded on a Finnigan MAT95 spectrometer. GC experiments were run on a Clarus 500 GC with autosampler and FID detector. Column: Varian CP-Sil 8 CB (l = 15 m, diam. = 0.25 mm, dF = 1.0 μm), N₂ (flow: 17 cm/sec; split 1:50); Injector temperature: 200 °C, detector temperature: 270 °C. Temperature program: isotherm 60°C for 5 min, heating to 300°C with 25 °C/min, isotherm for 5 min. The identity of all GC product peaks was established by GC/MS on Finnigan MAT GC-MS. The spectroscopic data (¹H NMR) of the isolated products are identical to those reported in the literature. Cyclic voltammetry: EG&G 263A-2 potentiostat. Cyclic voltammograms were recorded in dry CH₂Cl₂ under an argon atmosphere at ambient temperature. A three-electrode configuration was employed. The working electrode was a Pt disk (diameter 1 mm) sealed in soft glass with a Pt wire as counter electrode. The pseudo reference electrode was an Ag wire. Potentials were calibrated internally against the formal potential of octamethylferrocene (-10mV (CH₂Cl₂) vs. Ag/AgCl). NBu₄PF₆ (0.1 mol/L) was used as supporting electrolyte. UV/Vis spectra were recorded on a Zeiss Specord S10 spectrometer. Fluorescence spectra were recorded on a J&M FL3095 spectrometer; fluoresceine was used as a reference standard.

General procedure for the synthesis of 1-alkylimidazoles.

To a solution of imidazole (10 mmol, 1 eq.) in DMSO (20 mL) solid KOH (0.84 mg, 15 mmol, 1.5 eq.) was added. The mixture was stirred at room temperature for 5 hours. Next the appropriate alkyl iodide (11 mmol, 1.1 eq.) was added and the solution was stirred at 50°C for 2 days. After that reaction mixture was diluted with water (500 mL) and extracted with

CHCl_3 (2x20 mL). The solvent was removed from the combined organic fractions affording the product.

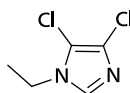
1-Isopropyl-4,5-dichloroimidazole. Orange-brown oil (84%).



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.42 (s, 1H), 4.34 (septet, $J = 6.6$ Hz, 1H), 1.47 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 132.3, 125.9, 112.5, 49.0, 22.5.

1-Ethyl-4,5-dichloroimidazole. Red oil (94%).



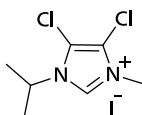
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.40 (s, 1H), 3.97 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.44 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 133.6, 126.0, 113.0, 41.4, 15.5.

General procedure for the synthesis of imidazolium salts

A mixture of 1-alkylimidazole (2 mmol, 1 eq.) and the respective alkyl iodide (5-7 eq.) was heated at 85°C for 2 days in a closed vessel. The obtained suspension was filtered and washed with ether affording the desired product.

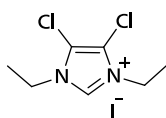
1-Isopropyl-3-methyl-4,5-dichloroimidazolium iodide. Off-white precipitate (97%).



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.59 (s, 1H), 4.66 (s, $J = 6.6$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 1.50 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 135.1, 119.3, 117.5, 52.6, 35.0, 21.4.

1,3-Diethyl-4,5-dichloroimidazolium iodide. Off-white powder (79%).



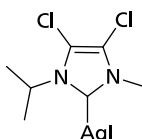
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.55 (s, 1H), 4.22 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.44 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 135.4, 118.3, 44.0, 13.8.

General procedure for the synthesis of $\text{AgI}(\text{NHC})$ complexes

A Schlenk tube containing Ag_2O (0.4 mmol, 1 equiv.) and the appropriate imidazolium salt (0.8 mmol, 2 equiv.) was filled with CH_2Cl_2 (3 ml) under an argon atmosphere and stirred at 50°C until the silver oxide dissolved. Finally the reaction mixture was added dropwise to diethyl ether or pentane to precipitate the complex.

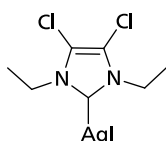
1-Isopropyl-3-methyl-4-nitroimidazoliniumsilver(I) iodide. Yellow solid (80%).



^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 8.99 (s, 1H), 4.92 (septet, $J = 6.6$ Hz, 1H), 4.13 (s, 3H), 1.50 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 187.1, 139.7, 123.1, 55.2, 39.6, 22.9.

1,3-Diethyl-4,5-dichloroimidazoliniumsilver(I) iodide. Off-white solid (98%).



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 4.29 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.41 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

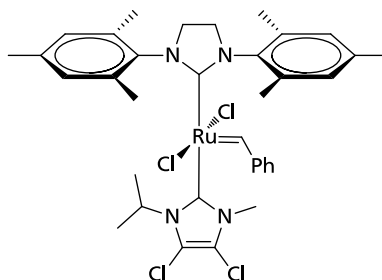
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 182.7, 115.6, 45.2, 15.4.

General procedure for the synthesis of $(\text{NHC})(\text{NHC}_{\text{ewg}})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})$

A dry Schlenk flask containing $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})(\text{py})_2$ (132 mg, 0.18 mmol) and $\text{AgI}(\text{NHC})$ (0.13 mmol) was evacuated and backfilled with argon three times. Toluene (5 mL) was added via syringe and the reaction mixture was stirred at 65°C until the reaction was finished (30

min, monitored via tlc). Finally the volatiles were evaporated and the residue purified by column chromatography.

Complex 48e. (two rotamers 1: 1.3). Column chromatography: cyclohexane/EtOAc = 2:1 (v/v). Evaporation of eluent and washing with pentane affords product as a green precipitate (95 %).

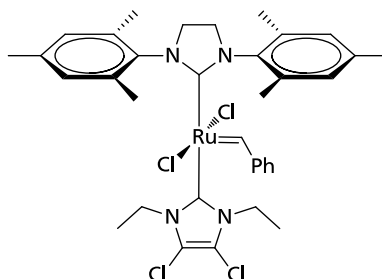


^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 19.34 (s, 1H), 19.24 (s, 1H), 7.73 (bs, 1H), 7.48-7.40 (m, overlapped triplets, 2H), 7.16-7.08 (m, overlapped triplets, 4H), 7.05 (s, 2 H), 7.00 (s, 2 H), 4.40 (sep, $J = 6.9$ Hz, 1H), 4.20-3.75 (m, 8H), 3.70 (sep, $J = 7.0$ Hz, 1H), 3.21-0.67 (m, 18 H), 3.13 (s, 3H), 2.82 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.17(s, 3H), 1.78 (s, 3H), 0.97 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H), 0.44 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 303.5 (m), 299.7 (m), 222.4, 222.0, 188.7, 188.6, 151.4, 151.3, 140.4, 140.3, 140.1, 139.3, 139.0, 138.4, 137.9, 137.6, 137.4, 137.3, 137.2, 135.5, 135.1, 130.1, 130.0, 129.9, 129.7, 129.6, 129.2, 129.1, 128.0, 118.6, 118.3, 114.8, 114.2, 56.6, 54.2, 51.8, 51.8, 51.7, 51.3, 35.6, 34.8, 22.1, 21.9, 21.2, 20.2, 20.1, 20.0, 19.7, 18.8, 18.4, 18.0.

HR-MS (EI) calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Ru}$ ($\text{M}^{+\bullet}$) 760.1207, found 760.1241.

Complex 48f. Reaction time: 30 min. Column chromatography: cyclohexane/EtOAc = 2:1 (v/v). Evaporation of eluent and washing with pentane affords product as a green precipitate (83 %).



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 19.31 (s, 1H), 7.95 (bs, 2H), 7.43 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.12 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 6.91 (bs, 1H), 6.06 (s, 1H), 4.89-0.67 (m, 3H), 4.29-3.62 (m, 4H), 3.60-2.94 (m, 4H), 2.94-2.82 (m, 9H), 2.65 (s, 3H), 2.18-1.64 (m, 3H), 2.11 (s, 3H), 0.38 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 297.9 (m), 222.4, 187.6, 151.3, 139.8, 138.7, 137.8, 137.2, 135.1, 130.4, 129.8, 129.5, 129.3, 129.0, 128.7, 127.9, 116.9, 116.1, 51.6, 51.4, 44.5, 43.6, 21.1, 21.0, 20.1, 18.4 (bs), 16.3, 14.5.

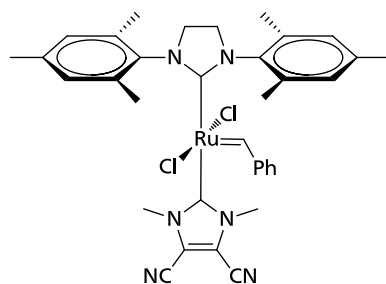
HR-MS (EI) calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Ru}$ ($\text{M}^{+\bullet}$) 760.1207, found 760.1224.

General Protocol for catalyst screening

All reactions were carried out in sealed 25 mL Schlenk tubes under argon atmosphere at 80°C. To a 25 mL Schlenk tube under an argon atmosphere was added substrate dissolved in dry toluene (10 mL). This solution was heated to 80°C (or the designated temperature) and catalyst (0.2-0.5 mol%) added from a stock solution in toluene. For the determination of substrate conversion, samples were taken every hour under argon stream and were injected to the GC vials containing 150 μL of 25 % ethylvinyl ether solution in toluene. For the isolation of the RCM products, the volatiles were evaporated and the residue (except for the ether substrates) purified by chromatography (cyclohexane/ethyl acetate), yield determined and the identity/purity established by NMR spectroscopy.

NHC-pyridine substitution experiments. $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol of the appropriate complex **48** was weighed into an NMR tube under argon. The tube was filled with dried and degassed pyridine- d_5 (99.5% deuteration) under an atmosphere of argon. The exchange of NHC ligands against pyridine at 313 K was observed via NMR (Bruker ARX 300 MHz) via the changes in the benzyldene proton. In order to keep track of the conversion of the (NHC) (NHC_{ewg}) $\text{RuCl}_2(\text{CHPh})$ reaction of pyridine resulting in $(\text{NHC})\text{RuCl}_2(\text{CHPh})(\text{py})_2$ the combined integral of the benzyldene resonances and the signal of pyridine- D_4H_1 were compared at the beginning and the end of the substitution reaction. For **48b** 80%, **48c** 50%, **48d** 60%, **48e** 95%, **48f** 75% and **48g** 90% of the signal intensity are observed at the end of the reaction.

Preparation of crystals of 48d



Crystals suitable for X-ray structure analysis were grown from a solution of complex **48d** in dried and degassed toluene at -30 °C over a few days. Crystal color: green.

5.2. Synthesis and RCM activity of (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(3-phenyl-indenylid-1-ene) complexes

Experimental

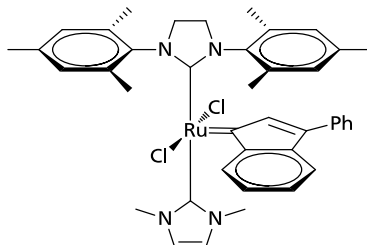
All chemicals were purchased as reagent grade from commercial suppliers and used without further purification, unless otherwise noted. All reactions involving Ruthenium complexes were performed under an atmosphere of argon. Toluene, CH₂Cl₂ and pentane were dried by using a column purification system.¹³⁹ ¹H-, ¹³C-NMR spectra were recorded on Bruker DRX 500 at 500 MHz (¹H) and 126 MHz (¹³C), respectively. The chemical shifts are given in ppm on the delta scale (δ) and are referenced to tetramethylsilane (¹H-, ¹³C-NMR = 0 ppm) or the residual peak of CHCl₃ (¹H-NMR 7.26 ppm) or CDCl₃ (¹³C-NMR 77.16 ppm).¹⁴⁰ Abbreviations for NMR data: s = singlet; d = doublet; t = triplet; q = quartet; m = multiplet; bs = broad signal; Ar = aromatic protons. Cyclic voltammograms were recorded in dry CH₂Cl₂ under an argon atmosphere at ambient temperature using an EG&G 263A-2 potentiostat. A three-electrode configuration was employed. The working electrode was a Pt disk (diameter 1 mm) sealed in soft glass with a Pt wire as counter electrode. The pseudo reference electrode was an Ag wire. Potentials were calibrated internally against the formal potential of octamethylferrocene (-10mV (CH₂Cl₂) vs. Ag/AgCl). NBu₄PF₆ (0.1 mol/L) was used as supporting electrolyte. Thin layer chromatography (TLC) was performed using silica gel 60 F 254 (0.2 mm) on aluminum plates. Preparative chromatography was performed using E. Merck silica 60 (0.063 – 0.02 mesh). GC experiments were run on a Clarus 500 GC with autosampler and FID detector. Column: Varian CP-Sil 8 CB (*l* = 15 m, *d*_i = 0.25 mm, *d*_f = 1.0 μm), N₂ (flow: 17 cm s⁻¹; split 1: 50); Injector temperature: 270 °C, detector temperature: 350 °C. The following compounds were prepared according to literature procedures: AgI(NHC) complexes,¹⁴¹ *N,N*-dimethallylsulfonamide,¹⁴¹ diethyl 2,2-bis(2-methylallyl)malonate,¹⁴² 3,3'-Sulfonylbis(2-methylprop-1-ene),¹⁴¹ 2,4,7-Trimethylocta-1,7-dien-4-ol,¹⁴¹ (NHC)(py)RuCl₂(3-phenylindenylid-1-ene) was provided by Umicore.

General procedure for the synthesis of (NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(3-phenylindenylid-1-ene) complexes 49a – 49g.

(NHC)(py)RuCl₂(3-phenylindenylid-1-ene) (100 mg, 0.14 mmol) and the appropriate silver complex (0.20 mmol) were dissolved in 10 mL toluene. The reaction mixture was heated to 60-100 °C (chosen temperature depending on the silver complex). The reaction was monitored via TLC. After 30 min, the solvent was evaporated in vacuo and the crude product purified by column chromatography (silica, cyclohexane/ethyl acetate 2:1 v/v). The obtained

product was washed with cold pentane (- 10 °C) to provide the products **49a** – **49g** as microcrystalline red solids (yields: 70-95%).

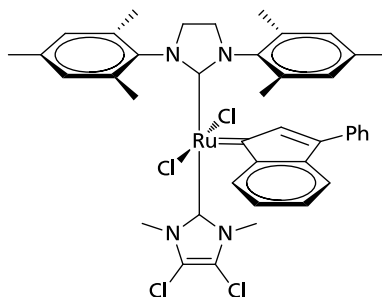
Complex 49a: Reaction temperature: 60 °C; dark red crystals, yield 78 mg (75 %).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ 8.60 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, indenylidene-*H*), 7.75 (2H, m, Ph*H*), 7.49 (1H, tt, $J = 7.4$, 1.2 Hz, indenylidene-*H*), 7.37 (2H, m, Ph*H*), 7.25 (1H, td, $J = 7.4$, 1.2 Hz, indenylidene-*H*), 7.21 (1H, s, indenylidene-*H*), 7.15 (1H, td, $J = 7.5$, 1.0 Hz, Ph*H*), 7.12 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, indenylidene), 7.06 (2H, s, mesityl-*H*), 6.56 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.50 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, HC=CH), 6.44 (1H, s, mesityl-*H*), 6.14 (1H, s, mesityl-*H*), 4.09 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.94 (1H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.84 (1H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.27 (3H, s, NCH_3), 2.77 (3H, s, ArCH_3), 2.70 (3H, s, NCH_3), 2.68 (3H, s, ArCH_3), 2.36 (3H, s, ArCH_3), 2.32 (3H, s, ArCH_3), 1.99 (3H, s, ArCH_3), 1.79 (3H, s, ArCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): 291.5, 221.7, 181.8, 143.6, 140.6, 140.4 (2 signals), 139.0, 137.3, 137.2, 137.1 (2 signals), 136.8 (2 signals), 136.7, 135.5, 129.7 (2 signals), 129.2, 129.0, 128.5, 128.4, 127.6, 127.3, 126.6, 123.3, 121.9, 116.4, 52.5, 51.8, 36.7, 36.2, 21.2, 21.1, 20.5, 18.8, 18.5. HRMS (EI): m/z calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$ 764.1978, found 764.2003.

Complex 49b: Reaction temperature: 60 °C; red crystals, yield 108 mg (95 %).

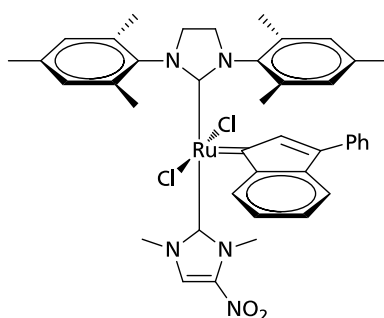


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ 8.56 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, indenylidene-*H*), 7.74 (2H, m, Ph*H*), 7.50 (1H, tt, $J = 7.4$, 1.2 Hz, indenylidene-*H*), 7.38 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, Ph*H*), 7.26 (1H, td, $J = 7.4$, 1.2 Hz, indenylidene-*H*), 7.11 – 7.07 (2H, overlapped signals, Ph*H* + indenylidene-*H*), 7.11 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, indenylidene-*H*), 7.08 (2H, s, mesityl-*H*), 6.44 (1H,

s, mesityl-*H*), 6.17 (1H, s, mesityl-*H*), 4.10 (2H, m, NCH₂CH_AH_BN), 3.94 (1H, m, NCH₂CH_AH_BN), 3.84 (1H, m, NCH₂CH_AH_BN), 3.25 (3H, s, NCH₃), 2.76 (3H, s, ArCH₃), 2.71 (3H, s, NCH₃), 2.67 (3H, s, ArCH₃), 2.38 (3H, s, ArCH₃), 2.32 (3H, s, ArCH₃), 1.98 (3H, s, ArCH₃), 1.79 (3H, s, ArCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ 295.2, 220.0, 183.6, 143.5, 140.5, 140.4 (2 signals), 139.2, 138.1, 137.5, 137.0, 136.8, 136.7 (2 signals), 135.2, 129.8, 129.7, 129.2, 129.1 (2 signals), 128.8, 128.4, 127.9, 127.8, 126.6, 117.5, 116.5, 52.5, 51.7, 34.8, 33.7, 21.2, 21.0, 20.5, 18.7, 18.4. HRMS (EI): *m/z* calcd for C₄₁H₄₂N₄Cl₄Ru: 832.1190. Found 832.1187.

Complex 49c: Reaction temperature: 80 °C; dark red crystals, yield 99 mg (90 %).

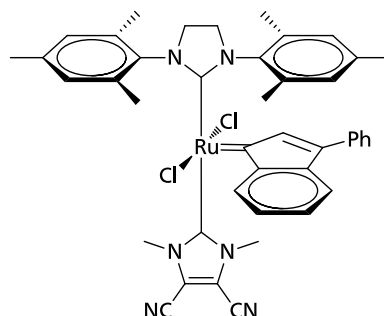


Two isomers (ratio 1 : 0.45). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ 8.57 (isomer 1, 1H, dd, *J* = 0.83, 7.5 Hz, indenylidene-*H*), 8.48 (isomer 2, 1H, d, *J* = 7.4 Hz, 1H, indenylidene-*H*), 7.75-7.70 (overlapped signals, isomer 1: 2H, Ph*H*; isomer 2: 2H, Ph*H*), 7.60 (isomer 2, 1H, s, indenylidene-*H*), 7.55-7.48 (o. s., isomer 1: 2H, indenylidene-*H*; isomer 2: 1H, indenylidene-*H*), 7.41-7.36 (o. s., isomer 1: 2H, Ph*H*; isomer 2: 2H, Ph*H*), 7.29-7.23 (o. s., isomer 1: 1H, Ph*H*; isomer 2: 1H, Ph*H*), 7.20-7.04 (o. s., isomer 1: 2H, mesityl-*H* + 2H indenylidene-*H* + 1H, NCHC(NO₂)N; isomer 2: 2H, mesityl-*H* + 2H indenylidene-*H* + 1H, NCHC(NO₂)N), 6.45 (isomer 2, s, 1H, mesityl-*H*), 6.44 (isomer 1, s, 1H, mesityl-*H*), 6.18 (isomer 2, s, 1H, mesityl-*H*), 6.16 (isomer 1, s, 1H, mesityl-*H*), 4.14-4.03 (o.s, isomer 1: 2H, NCH₂CH₂N; isomer 2: 2H, NCH₂CH₂N), 3.96-3.80 (o.s, isomer 1: 2H, NCH₂CH₂N; isomer 2: 2H, NCH₂CH₂N), 3.63 (isomer 1, 3H, s, NCH₃), 3.36 (isomer 2, 3H, s, NCH₃), 3.06 (isomer 2, 3H, s, NCH₃), 2.79 (isomer 1, 3H, s, NCH₃), 2.76 (isomer 2, 3H, s, ArCH₃), 2.75 (isomer 1, 3H, s, ArCH₃), 2.65 (o.s., isomer 1: 3H, s, ArCH₃, isomer 2: 3H, s, ArCH₃), 2.39 (isomer 1, 3H, s, ArCH₃), 2.36 (isomer 2, 3H, s, ArCH₃), 2.33 (isomer 2, 3H, s, ArCH₃), 2.31 (isomer 1, 3H, s, ArCH₃), 1.97 (isomer 1, 3H, s, ArCH₃), 1.96 (isomer 2, 3H, s, ArCH₃), 1.80-1.77 (o.s, isomer 1: 3H, s, ArCH₃, isomer 2: 3H, s, ArCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): 298.1, 297.1, 218.9, 218.8, 194.0, 192.7, 143.5, 143.2, 140.5 (2 signals), 140.4, 140.3, 139.5, 139.2, 139.0, 138.4, 137.7, 137.6, 136.9, 136.8,

136.7, 136.4, 136.3, 135.2, 135.0, 129.8 (2 signals), 129.7, 129.2 (2 signals), 129.1, 129.0, 128.4, 128.3, 128.1 (2 signals), 126.7, 126.6, 125.5, 116.8, 116.7, 52.5, 51.7, 38.1, 37.4, 37.2, 35.3, 21.2, 21.1, 21.0, 20.4 (2 signals), 18.6, 18.4 (2 signals). HRMS (EI): m/z calcd for $C_{41}H_{42}N_5O_2Cl_2Ru$ $[M - H]^+$: 808.1751. Found: 808.1776.

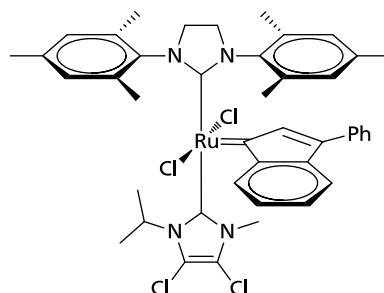
Complex 49d: Reaction temperature: 100 °C; red crystals, yield 78 mg (70 %).



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ 8.44 (1H, d, J = 7.4 Hz, indenylidene-*H*), 7.71 (2H, d, J = 7.8 Hz, Ph*H*), 7.53 (1H, t, J = 7.4 Hz, indenylidene-*H*), 7.40 (2H, t, J = 7.8 Hz, Ph*H*), 7.28 (1H, t, J = 7.4 Hz, indenylidene-*H*), 7.17 (1H, t, J = 7.8 Hz, Ph*H*), 7.11 (1H, d, J = 7.4 Hz, indenylidene-*H*), 7.09 (2H, s, mesityl-*H*), 7.06 (1H, s, indenylidene-*H*), 6.44 (1H, s, mesityl-*H*), 6.19 (1H, s, mesityl-*H*), 4.08 (2H, m, $NCH_2CH_AH_BN$), 3.94 (1H, m, $NCH_2CH_AH_BN$), 3.84 (1H, m, $NCH_2CH_AH_BN$), 3.46 (3H, s, NCH_3), 2.93 (3H, s, NCH_3), 2.75 (3H, s, $ArCH_3$), 2.64 (3H, s, $ArCH_3$), 2.39 (3H, s, $ArCH_3$), 2.32 (3H, s, $ArCH_3$), 1.94 (3H, s, $ArCH_3$), 1.78 (3H, s, $ArCH_3$).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ 299.6, 217.8, 197.0, 143.2, 140.6, 140.5, 140.3, 139.6 (2 signals), 137.9, 137.0, 136.7 (2 signals), 136.6, 136.0, 134.9, 129.9, 129.8, 129.3, 129.2 (2 signals), 128.7, 128.4 (2 signals), 126.7, 117.1, 116.2, 115.2, 106.9, 106.8, 52.6, 51.7, 36.9, 35.9, 21.2, 21.0, 20.5, 20.4, 18.6, 18.3. HRMS (EI): m/z calcd for $C_{43}H_{41}N_6Cl_2Ru$ $[M - H]^+$: 813.1805. Found: 813.1809.

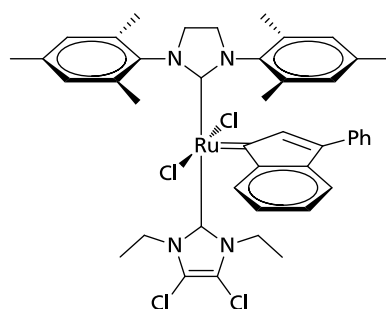
Complex 49e: Reaction temperature: 60 °C; red crystals, yield 109 mg (93 %).



Two isomers (ratio 1 : 0.45). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): 8.61 (isomer 1, 1H, dd, $J = 0.83$, 7.5 Hz, indenylidene-*H*), 8.57 (isomer 2, 1H, d, $J = 7.4$ Hz, 1H, indenylidene-*H*), 7.76 (isomer 2, m, 2H, *PhH*), 7.71 (isomer 1, m, 2H, *PhH*), 7.53-7.48 (overlapped signals, isomer 1: 1H, indenylidene-*H*; isomer 2: 1H, indenylidene-*H*), 7.41-7.36 (o. s., isomer 1: 2H, *PhH*; isomer 2: 2H, *PhH*), 7.30-7.22 (o. s., isomer 1: 2H, indenylidene-*H*, isomer 2: 2H, indenylidene-*H*), 7.22-7.15 (o. s., isomer 1: 1H, *PhH*; isomer 2: 1H, *PhH*), 7.13-7.05 (overlapped signals, isomer 1: 1H, indenylidene-*H* + 2H, mesityl-*H*; isomer 2: 1H, indenylidene-*H* + 2H, mesityl-*H*), 6.44 (o. s., isomer 1: 1H, mesityl-*H*, isomer 2: 1H, mesityl-*H*), 6.14 (isomer 1, s, 1H, mesityl-*H*), 6.08 (isomer 2, s, 1H, mesityl-*H*), 4.72 (isomer 2, 1H, sept., $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.9$ Hz), 4.12-3.71 (o. s. isomer 1, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, isomer 2: 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.26 (isomer 1, s, 3H, NCH_3), 2.75 (isomer 2, s, 3H, ArCH_3), 2.73 (isomer 1, s, 3H, ArCH_3), 2.71 (isomer 2, s, 3H, NCH_3), 2.70 (isomer 2, s, 3H, ArCH_3), 2.68 (isomer 1, s, 3H, ArCH_3), 2.40 (isomer 2, s, 3H, ArCH_3), 2.37 (isomer 1, s, 3H, ArCH_3), 2.26 (o. s., isomer 1: s, 3H, ArCH_3 , isomer 2: s, 3H, ArCH_3), 2.03 (isomer 1, s, 3H, ArCH_3), 1.99 (isomer 2, s, 3H, ArCH_3), 1.85 (isomer 1, s, 3H, ArCH_3), 1.84 (isomer 2, s, 3H, ArCH_3), 1.34 (isomer 2, 3H, d, $J = 7.0$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (isomer 2, 3H, d, $J = 7.0$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 (isomer 1, 3H, d, $J = 7.0$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.62 (isomer 1, 3H, d, $J = 7.0$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ 296.2, 293.8, 220.2, 219.1, 184.3, 183.6, 144.0, 143.6, 140.6, 140.5, 140.4 (2 signals), 139.5, 139.3, 138.8, 138.0, 137.6, 137.4, 137.3, 137.1 (2 signals), 137.0, 136.9, 136.0, 135.4, 130.2, 129.8 (2 signals), 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.6, 128.5, 128.4, 127.9 (2 signals), 127.8, 127.7, 126.6, 126.5, 119.4, 118.3, 116.4, 116.2, 115.4, 114.0, 57.0, 52.4, 52.3, 52.2, 51.8, 34.8, 33.7, 21.4, 21.3 (2 signals), 21.2 (2 signals), 21.1, 20.5, 20.3, 18.8, 18.7, 18.6, 18.5. HRMS (EI): m/z calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Ru}$: 860.1503. Found: 860.1533.

Complex 49f: Reaction temperature: 60 °C; red crystals, yield 110 mg (94 %).

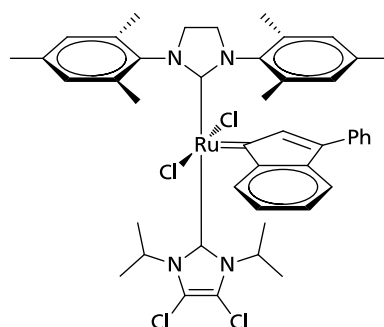


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ 8.67 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, indenylidene-*H*), 7.75 (2H, m, *PhH*), 7.50 (1H, tt, $J = 7.4$, 1.2 Hz, indenylidene-*H*), 7.38 (3H, overlapped signals, *PhH* +

indenylidene-*H*), 7.26 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, indenylidene-*H*), 7.19 (1H, td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, Ph*H*), 7.11 – 7.08 (3H, overlapped signals, indenylidene-*H* + mesityl-*H*), 6.46 (1H, s, mesityl-*H*), 6.08 (1H, s, mesityl-*H*), 4.06 (2H, t, $J = 10.3$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.91 (1H, $J = 10.3$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.82 (1H, q, $J = 10.3$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.58 (2H, m, NCH_2CH_3), 3.22 (2H, m, NCH_2CH_3), 2.71 (3H, s, ArCH_3), 2.68 (3H, s, NCH_3), 2.39 (3H, s, ArCH_3), 2.27 (3H, s, ArCH_3), 2.04 (3H, s, ArCH_3), 1.84 (3H, s, ArCH_3), 1.31 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, NCH_2CH_3), 0.54 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, NCH_2CH_3).

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): 293.4, 219.8, 183.4, 143.9, 140.6, 140.0, 138.9, 137.5, 137.3, 137.2, 137.0, 136.9 (2 signals), 136.8, 135.5, 130.0, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.6, 127.8, 127.6, 126.6, 117.6, 116.3, 116.2, 52.5, 52.0, 44.8, 43.6, 21.3, 21.1, 20.20.4, 18.7 (2 signals), 16.5, 15.6. HRMS (EI): m/z calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Ru}$: 860.1503. Found 860.1530.

Complex 49g: Reaction temperature: 60 °C; red crystals, yield 109 mg (90 %).



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): 8.60 (1H, dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, indenylidene-*H*), 7.74 (2H, m, Ph*H*), 7.50 (1H, tt, $J = 7.4, 1.2$ Hz, indenylidene-*H*), 7.39 (2H, m, Ph*H*), 7.33 (1H, s, indenylidene-*H*), 7.26 (1H, td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, indenylidene-*H*), 7.21 (1H, td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, Ph*H*), 7.12 – 7.08 (3H, overlapped signals, indenylidene-*H* + mesityl-*H*), 6.46 (1H, s, mesityl-*H*), 6.07 (1H, s, mesityl-*H*), 4.89 (1H, sep, $J = 6.8$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.01 – 3.70 (5 H, overlapped multiplets, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ + $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.73 (3H, s, ArCH_3), 2.70 (3H, s, NCH_3), 2.39 (3H, s, ArCH_3), 2.24 (3H, s, ArCH_3), 2.02 (3H, s, ArCH_3), 1.87 (3H, s, ArCH_3), 1.35 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.56 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): 294.8, 219.2, 184.2, 143.9, 140.6, 139.5, 138.8, 137.6, 137.4, 137.3 (2 signals), 137.2, 137.1, 136.8, 136.2, 130.3 (2 signals), 129.2, 129.1, 129.0, 128.6 (2 signals), 127.8, 127.6, 126.5, 117.1, 116.0, 115.8, 56.9, 53.4, 52.4, 52.3, 21.3, 21.2

(2 signals), 21.1, 20.4, 20.2, 18.8 (2 signals). MS (EI): m/z calcd for $C_{45}H_{50}N_4Cl_4Ru$: 888.2. Found: 888.5.

Preparation of crystals of **49g**

Single crystals were obtained by slow evaporation of a $CH_2Cl_2/iPrOH$ solution of **49g** under ambient atmosphere over the course of several days. Crystal color: red.

General Protocol for catalyst screening

All reactions were carried out in closed 25 mL Schlenk tubes under an atmosphere of argon at 80 or 100 °C. To a 25 mL Schlenk tube was added substrate (0.2 mmol) dissolved in dry toluene (10 mL, substrate conc. 0.02 M) under an atmosphere of argon. This solution was heated to 80 or 100 °C and catalyst (0.05 - 0.5 mol%) from a stock solution (3 mmol/L) in toluene was added. For the determination of substrate conversion, samples were taken every hour under a stream of argon and were injected into GC vials containing 150 μ L of 25 % ethyl vinyl ether solution in toluene. A final sample was taken after 24 h.

5.3. Fast olefin metathesis at low catalyst loading

Experimental

All chemicals were purchased as reagent grade from commercial suppliers and used without further purification, unless otherwise noted. All reactions involving Ruthenium complexes were performed under an atmosphere of nitrogen. CH₂Cl₂ (99.5) and pentane (99) were obtained from Grüssing GmbH, Toluene from Sigma-Aldrich (Lab. Reagent grade, 99.3%, Lot.: STBB5057). These solvents were dried and degassed by using a column purification system described by Grubbs et al.¹³⁹ In this system, the solvents are sparged and pressurized with argon (0.1 -1 bar), followed by successive passing through a column filled with activated alumina and a second column, either filled with a supported copper catalyst (toluene, pentane) or again activated alumina (CH₂Cl₂). Toluene was additionally dried over CaH₂ and distilled onto molecular sieves (3 Å). Tetrahydrofuran was dried over sodium and distilled onto molecular sieves (3 Å). Proton and ¹³C nuclear magnetic resonance spectra were recorded with a Bruker DRX300 spectrometer. The chemical shifts are given in parts per million (ppm) on the delta scale (δ) and are referenced to tetramethylsilane (¹H, ¹³C NMR = 0 ppm) or the residual peak of CHCl₃ (¹H-NMR = 7.26 ppm, ¹³C-NMR = 77.16 ppm).¹⁴³ Abbreviations for NMR data: s = singlet; d = doublet; t = triplet; q = quartet; sep = septet; m = multiplet; bs = broad signal; Ar = aromatic protons.

UV-Vis spectrophotometric data were acquired on a Analytik Jena SPECORD S 600 UV-Vis spectrophotometer.

Thin layer chromatography (TLC) was performed using silica gel 60 F 254 (0.2 mm) on aluminium plates. Preparative chromatography E. Merck silicagel 60 (0.063 – 0.02 mesh).

GC experiments were run on a Clarus 500 GC with autosampler and FID detector. Column: Varian CP-Sil 8 CB (*l* = 15 m, *d*_i = 0.25 mm, *d*_F = 1.0 μm), N₂ (flow: 17 cm s⁻¹; split 1 : 50); Injector-temperature: 270 °C, detector temperature: 350 °C. The following compounds were prepared according to literature procedures: 2-(*N*-phenyl)aminobenzaldehyde¹⁴⁴, diethyl-2,2-diallylmalonate¹⁴⁵, *N,N*-diallyl-4-methylbenzene-sulfonamide¹⁴⁶.

(SIMES)(py)RuCl₂(3-phenylindenylid-1-ene) was kindly provided by the Umicore AG.

General Protocol for catalyst screening

All reactions were carried out in sealed 5 or 10 mL Schlenk tubes under an atmosphere of nitrogen at 0, 30 or 50 °C.

Preparation of catalyst stock solutions:

c = 3.0 mmol/L: 2.7 mg ($4.0 \cdot 10^{-6}$ mol) of catalyst were weighed into a 5 mL Schlenk tube. The tube was evacuated, backfilled with nitrogen and 1.335 mL of dried toluene were added under a stream of nitrogen.

c = 0.75 mmol/L: 2.7 mg ($4.0 \cdot 10^{-6}$ mol) of catalyst were weighed into a 10 mL Schlenk tube. The tube was evacuated, backfilled with nitrogen and 5.340 mL of dried toluene were added under a stream of nitrogen. The Schlenk tube was kept in an ultrasound bath for 1 min to accomplish complete dissolving of the catalyst.

Kinetic screening: In a 10 mL Schlenk tube, substrate (0.2 mmol) was dissolved in dry toluene (2 mL, substrate conc. 0.1 M) under an atmosphere of nitrogen. This solution was cooled to 0 °C or heated to 30 or 50 °C and catalyst (0.005 - 0.1 mol%) from a stock solution (3.0 mmol/L) in toluene was added. For the determination of substrate conversion, samples (50 μ L) were taken after 2, 4, 7, 10, 15, 25, 40, 60, 90, 120, 180 and 360 min under a stream of nitrogen and injected into GC vials containing 250 μ L of a 25% (v/v) ethylvinyl ether solution in toluene. The conversions were determined by GC.

In order to compare the catalytic activities of different precatalyst at low loadings (500 – 25 ppm), substrate (0.2 mmol) was dissolved in dry toluene (2.0 mL: substrate conc. 0.1 M; 0.4 mL: substrate conc. 0.5 M) in a 5 mL Schlenk tube under an atmosphere of nitrogen. This solution was heated to 50 °C and catalyst (500 – 25 ppm) from a stock solution (0.75 mmol/L) in toluene ($T = 50$ °C) was added. One sample (10 or 50 μ L, depending on substrate concentration) was taken after 15 min and injected into GC vials containing 290 or 250 μ L of a 25% (v/v) ethylvinyl ether solution in toluene. The conversions were determined by GC. The products were isolated via column chromatography with varying mixtures of pentane/diethyl ether as eluent. The isolated products were analyzed via GC and ^1H NMR.

General conditions for the UV/Vis experiments

All experiments were carried out in quartz cuvettes 110-QS with a path length of 10.00 mm. The temperature (30 °C) was adjusted using a thermostat and controlled with a digital thermometer. Diethyl diallyl malonate (DEDAM) was used as substrate for measurements.

The following general procedure was applied in all experiments: $1.00 \cdot 10^{-5}$ mol of precatalyst was dissolved in abs. toluene (50 mL) to give a $2.00 \cdot 10^{-4}$ M solution. 1500 μ L of this stock solution were filled in a cuvette and an additional amount of toluene was added. This amount was calculated in a way that, after the addition of substrate, the precatalyst concentration is $1.00 \cdot 10^{-4}$ M. The cuvette was then placed in the spectrometer and was allowed to adjust to the respective temperature. The measurement was started in the moment of the addition of the corresponding amount of preheated (same temperature as inside the cuvette) substrate. During the measurement the cuvette was closed with a PTFE stopper (not gas tight).

Reaction of precatalyst 57 with diethyl diallyl malonate (DEDAM)

To determine k_{obs} at different DEDAM concentrations (0.01 to 1.0 M), the initiation process of the precatalyst was monitored by recording UV/Vis spectra to follow the spectral changes with time.¹³² The precatalyst's LMCT band absorbance – time traces were fitted either with an exponential function or with a hyperbolic function. As representative examples the UV/Vis traces and absorbance – time curves for precatalyst **57** with 0.01 M are shown in figures SI-1 and SI-2. The other substrate concentrations behave accordingly.

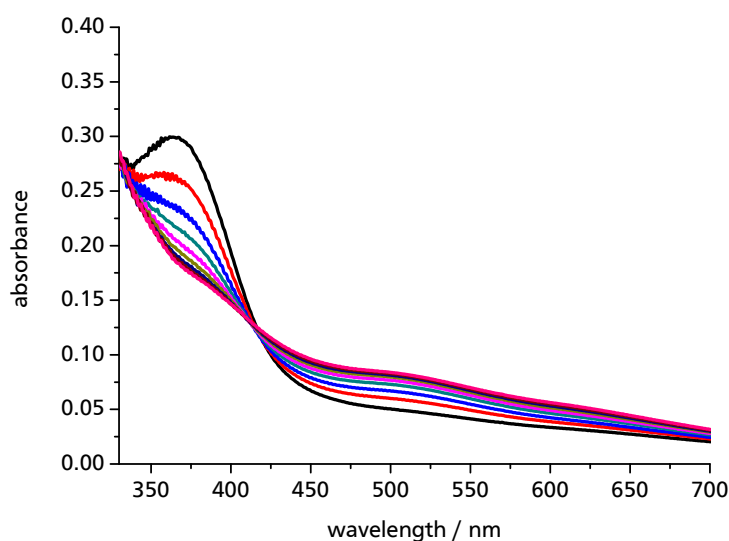


Figure 1: UV/Vis traces of **57** ($1.00 \cdot 10^{-4}$ M) with reaction with DEDAM (0.01 M).

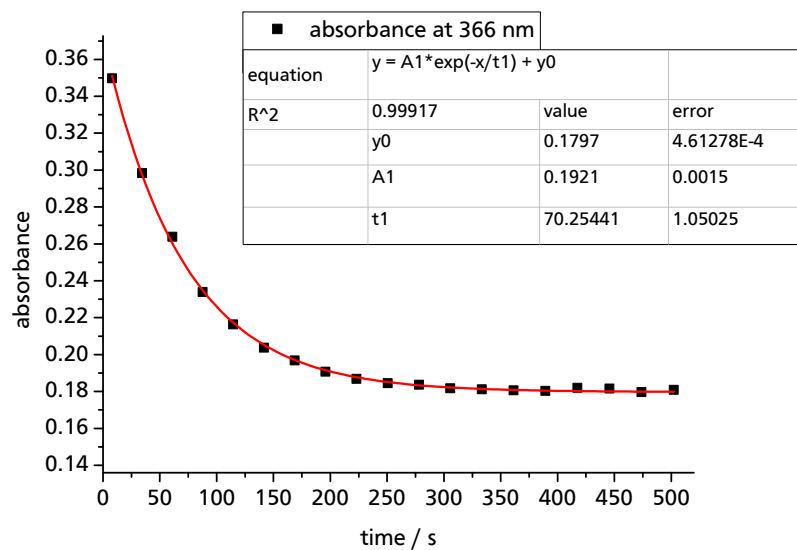


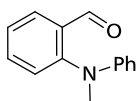
Figure 2: Corresponding absorbance – time curves at 366 nm.

The data are fitted using ($y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$) and ($k_{\text{obs}} = 1/t1$).

Synthesis of compounds

2-(N-methyl-N-phenyl)aminobenzaldehyde

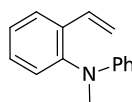
In a 100 mL Schlenk flask, 2-(N-phenyl)aminobenzaldehyde (0.41 g, 2.08 mmol) was dissolved in dry and degassed DMF (20 mL). Cs_2CO_3 (2.71 g, 8.32 mmol) was added and the suspension was stirred at rt. After 2 h MeI (0.52 mL, 8.32 mmol) was added and the reaction mixture was stirred overnight. Water (20 mL) was added and the mixture was extracted with diethyl ether (3x50 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate 20:1 + 1% NEt_3). Yield: 0.41 g (93%), yellow solid.



^1H and ^{13}C -NMR data were in accordance with published data.¹⁴⁷

2-(*N*-methyl-*N*-phenyl)aminostyrene

In a 100 mL Schlenk flask, MePPh₃I (3.14 g, 7.8 mmol) and KO^tBu (0.88 g, 7.8 mmol) were suspended in dry and degassed THF (10 mL) at 0 °C. The mixture was stirred for 2h and allowed to warm to rt. Thereafter, the mixture was cooled to -60 °C (ⁱPrOH/N₂(l)) and a solution of 2-(*N*-methyl-*N*-phenyl)aminobenzaldehyde (0.41g, 1.9 mmol) in dry and degassed THF (5 mL) was added. The mixture was stirred over night, during which it was allowed to warm to ambient temperature. 15 mL silica gel were added to the reaction mixture and the solvent was removed *in vacuo*. Purification via column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate 20:1 v/v + 1% NEt₃) afforded the desired product as a colorless oil. Yield: 0.36 g (91 %).



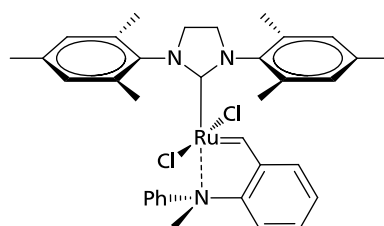
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 7.72 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, *o*-ArH), 7.49 – 7.07 (m, 5H, ArH), 6.98 – 6.71 (m, 2H, ArH+ArCH=CH₂), 6.65 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, *o*-ArH), 5.79 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H, ArCH=CH_{cis}H_{trans}), 5.27 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H, ArCH=CH_{cis}H_{trans}), 3.25 (s, 3H, NCH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): 149.6, 146.4, 136.3, 133.2, 129.5, 129.0, 128.6, 126.6, 126.5, 117.3, 115.3, 113.5, 39.8.

HRMS: *m/z* calcd for C₁₅H₁₅N: 209.1205; found: 209.11775.

R_F(cyclohexane/ethyl acetate 20:1 v/v + 1% NEt₃) = 0.50.

Complex 57: To a solution of 2-(*N*-methyl-*N*-phenyl)aminostyrene (0.07 g, 0.32 mmol) in Toluol (2.5 mL) was added (SIMES)(py)RuCl₂(3-phenylindenylid-1-ene) (200 mg, 0.27 mmol) and the mixture was stirred for 2 h at 75 °C. The mixture was concentrated *in vacuo* and purified by column chromatography (cyclohexane/acetone 7:1 v/v + 0.5% NEt₃). The obtained product was recrystallized from cyclohexane, yielding the desired complex as a green microcrystalline solid (52 mg, 30 %).



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 17.00 (s, 1H, RuCH), 7.59 (td, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, *o*-ArH), 7.19 (td, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, *m*-ArH), 7.13 – 6.88 (m, 8H, ArH), 6.80 – 6.70 (m, 2H, ArH), 4.07 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.91 (s, 3H, NCH_3), 2.79 – 1.70 (m, 18H, *o*-ArCH₃).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 299.2, 210.3, 208.5, 155.8, 151.4, 146.5, 139.2, 138.9, 138.6, 129.5, 129.4, 129.3, 127.9, 127.4, 126.9, 123.5, 122.0, 121.1, 53.8, 51.7, 21.3, 19.5.

Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$: C: 62.40; H: 5.84; N: 6.24. Found: C: 62.53; H: 5.95; N: 5.96.

$R_F(\text{cyclohexane/acetone } 7:1 \text{ v/v} + 0.5\% \text{ NEt}_3) = 0.15$.

Decomposition upon attempted mass spectrometric characterization.

Preparation of crystals of 57

Single crystals were obtained by slow evaporation of a saturated cyclohexane solution of 57 under ambient atmosphere over the course of several hours. Crystal color: green.

5.4. Switched stereocontrol in Grubbs-Hoveyda complex catalyzed ROMP utilizing proton-switched NHC ligands

Experimental

All chemicals were purchased as reagent grade from commercial suppliers and used without further purification, unless otherwise noted. All reactions involving Ruthenium and Iridium complexes were performed under an atmosphere of argon. THF, Toluene, diethylether and CH_2Cl_2 were dried by using a column purification system.¹³⁹

^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR spectra were recorded on Bruker DRX 500 at 500 MHz (^1H) and 126 MHz (^{13}C), respectively or on Bruker DRX 300 at 300 MHz (^1H), 75 MHz (^{13}C), 121 MHz (^{31}P). The chemical shifts are given in parts per million (ppm) on the delta scale (δ) and are referenced to tetramethylsilane (^1H -, ^{13}C -NMR = 0 ppm) or the residual solvent peak. ^{31}P -NMR was referenced to H_3PO_4 (65% aq. = 0 ppm) or PMe_3 (= -63 ppm). Abbreviations for NMR data: s = singlet; d = doublet; t = triplet; q = quartet; sep = septet; m = multiplet; bs = broad signal; arom. = aromatic protons.

IR spectra of the metal carbonyls were recorded on a Perkin-Elmer 1600 IR spectrometer in CHCl_3 solution as films between NaCl plates.

The standard electrochemical instrumentation consisted of an EG&G 273A-2 potentiostat-galvanostat. The employed arrangement consisted of three electrodes: A Pt disk (diameter 1 mm) sealed in soft glas was used as the working electrode with a Pt wire as the counter electrode. An Ag wire was used as the pseudo-reference electrode. Potentials were calibrated internally against the formal potential of octamethylferrocene (-0.010 mV vs. Ag/AgCl). All cyclic voltammograms and square wave voltammograms were recorded in dry CH_2Cl_2 under an atmosphere of Ar. NBu_4PF_6 (c = 0.1 mol/L) was used as supporting electrolyte. Specifications for square wave voltammetry: pulse height 50 mV, frequency 15 Hz.

The *E/Z* ratio of double bonds was determined from ^1H -NMR spectra via integration of the signals at 2.44 (R_3CH , *E*) and 2.79 ppm (R_3CH , *Z*). Samples of polynorbornene were analyzed by GPC on PSS columns at 140 °C in 1,2,4-trichlorobenzene using a Waters high temperature GPC 150-C plus with refraction index detection and polystyrene as standard. The glassy temperatures of polynorbornenes were determined by reheat-DSC measurements. Temperature program: heating from -20 °C to 100 °C with 10 °C min⁻¹, isotherm 100 °C for 2 min, cooling from 100 °C to -20 °C with 10 °C min⁻¹, isotherm -20 °C for 2 min (two cycles).

Thin layer chromatography (TLC) was performed using silica gel 60 F 254 (0.2 mm) on alumina plates. For preparative chromatography *E. Merck* silica 60 (0.063 – 0.02 mesh) was used.

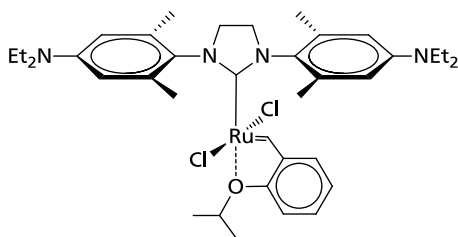
GC experiments were run on a Clarus 500 GC with autosampler and FID detector. Column: Varian CP-Sil 8 CB ($l = 15$ m, $d_i = 0.25$ mm, $d_f = 1.0$ μ m), N_2 (flow: 17 cm s^{-1} ; split 1 : 50); Injector-temperature: 270 $^{\circ}\text{C}$, detector temperature: 350 $^{\circ}\text{C}$. Temperature program: isotherm 60 $^{\circ}\text{C}$ for 3 min, heating to 300 $^{\circ}\text{C}$ with 25 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

The following compounds were prepared according to literature procedures: $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$,⁷⁹ $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}^i\text{Pr})(\text{SIXylMe})$,⁶¹ $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}^i\text{Pr})(\text{SIXylH})$,¹⁴⁸ $\text{Cl}_2\text{Ru}-(\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}^i\text{Pr})(\text{SIXylBr})$,⁹³ $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}(\text{SIXylNEt}_2)\text{PCy}_3$,⁹² $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$,¹⁴⁹ $\text{IrCl}(\text{CO})_2-(\text{SIXylNEt}_2)$.¹¹²

Preparation of compounds

Complex 10-NEt₂: 99 mg (0.10 mmol) of *Grubbs IInd generation* type catalyst $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}(2-\text{O}^i\text{PrPh})(\text{SIXylNEt}_2)$ were placed in a *Schlenk* flask and dissolved in dried and degassed toluene (20 mL). CuCl (31 mg, 0.31 mmol) and isopropoxystyrene (34 mL, 0.21 mmol) were added and the mixture was stirred for 1 h at 40 $^{\circ}\text{C}$. The volatiles were removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate 2:1 v/v). The *Hoveyda* type catalyst $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}(2-\text{O}^i\text{PrPh})(\text{SIXylNEt}_2)$ was obtained as a green crystalline solid.

Yield: 55 mg (73 %).



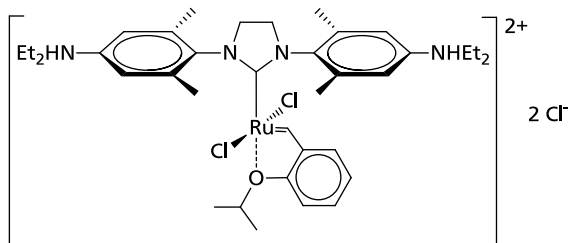
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 16.86 (s, 1H, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.46 (td, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1H, $H_{\text{benzylidene}}$), 7.03 (dd, $J = 7.5, 1.6$ Hz, 1H, $H_{\text{benzylidene}}$), 6.84 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, $H_{\text{benzylidene}}$), 6.79 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, $H_{\text{benzylidene}}$), 6.52 (s, 4H, $m\text{-H}_{\text{aryl}}$), 4.90 (sept., $J = 6.1$ Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.14 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.42 (bs, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.57 (bs, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.35 (bs, 6H, $o\text{-CH}_3$), 1.31 (d, 6 H, $J = 6.1$ Hz, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (bs, 12H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$).

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): 299.3, 211.8, 152.3, 147.9, 147.8, 145.7, 141.3, 139.1, 129.3, 128.9, 124.7, 122.9, 122.3, 113.0, 111.5, 111.0, 74.9, 52.6, 51.3, 44.5, 21.3, 19.1, 12.8.

HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{OCl}_2\text{Ru}$: 740.25530; found: 740.25740.

Complex 10- HNEt_2^+ : 50 mg (0.067 mmol) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}(\text{2-O}^i\text{PrPh})(\text{SIXylNEt}_2)$ were dissolved in 20 mL dried and degassed toluene. 34 μL of a HCl solution in dioxane (4 M, 0.134 mmol) were added and the reaction mixture was stirred for 15 min. The light green precipitate was filtrated, washed with pentane (3x10 mL) and dried *in vacuo*.

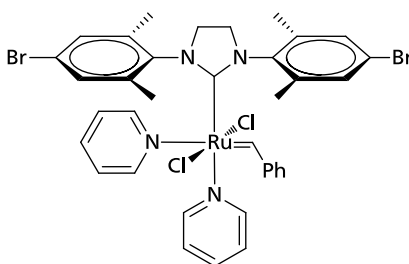
Yield: 49 mg (98 %).



^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz): 16.87 (s, 1H, RuCH), 7.62 (m, 1H, $H_{\text{benzylidene}}$), 7.49 (bs, 1H, $m\text{-}H_{\text{aryl}}$), 7.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, $H_{\text{benzylidene}}$), 7.03 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H, $H_{\text{benzylidene}}$), 6.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, $H_{\text{benzylidene}}$), 5.03 (sept, $J = 6.1$ Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.24 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.70 (bs, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.62 (bs, 12 H, $o\text{-CH}_3$), 1.34 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$).

^{13}C -NMR (CD_3OD , 126 MHz): 293.3, 211.4, 153.9, 146.3, 143.8, 131.6, 123.8, 123.5, 123.1, 114.7, 76.6, 54.5, 53.1, 22.2, 22.1, 11.2.

Complex 8-Br: 200 mg of $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}(\text{SIXylNEt}_2)\text{PCy}_3$ were dissolved in 2 mL dried and degassed pyridine. The resulting green solution was transferred into cold pentane and the green precipitate was filtered and dried *in vacuo*. Yield: 120 mg (68 %).

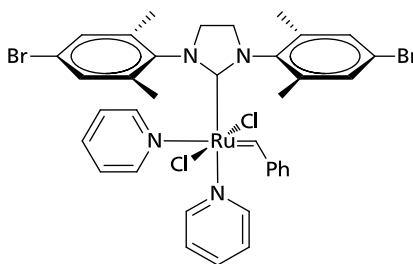


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 19.25 (s, 1H, RuCH), 8.64 (s, 2H, *H*_{pyridine}), 7.85 (s, 2H, *H*_{pyridine}), 7.75 (d, J=7.6 Hz, 2H, *H*_{benzylidene}), 7.63 (s, 2H, *H*_{pyridine}), 7.43 (t, J=7.3 Hz, 1H, *H*_{benzylidene}, + s, 1H, *H*_{pyridine}), 7.24 (s, 1H, *H*_{pyridine}), 7.03 (t, J=7.7 Hz, 2H, *H*_{benzylidene}), 6.91 (s, 2H, *H*_{pyridine}), 6.47 (s, 2H, *m*-*H*_{aryl}), 6.21 (s, 2H, *m*-*H*_{aryl}), 4.30-3.90 (m, 4H, NCH₂CH₂N), 3.36 (m, 8H, NCH₂CH₃), 2.60 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.21 (s, 6H, *o*-CH₃), 1.19 (m, 12H, NCH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 312.8, 218.9, 152.1, 151.5, 150.0, 147.9, 147.4, 141.3, 138.5, 136.4, 135.9, 130.3, 129.6, 127.9, 124.9, 123.7, 111.1, 110.9, 52.3, 51.0, 44.3 (two signals), 21.3, 19.1, 12.9 (two signals).

Decomposition upon attempted mass spectrometric characterization.

Complex 8-NEt₂: 200 mg of Cl₂Ru=CHPh(SiXylNEt₂)PCy₃ were dissolved in 2 mL dried and degassed pyridine. The resulting green solution was transferred into cold pentane and the green precipitate was filtered and dried *in vacuo*. Yield: 130 mg (73%).



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 19.23 (s, 1H, RuCH), 8.71 (s, 4H, *H*_{pyridine}), 7.96 (s, 2H, *H*_{pyridine}), 7.76 (d, J= 7.7 Hz, 2H, *H*_{benzylidene}), 7.61 (s, 1H, *H*_{pyridine}), 7.44 (t, J=7.4 Hz, 1H, *H*_{benzylidene}), 7.31 (s, 1H, *H*_{pyridine}), 7.17 (s, 2H, *m*-*H*_{aryl}), 7.10 (m, J=2H, *H*_{benzylidene}), 7.08 (s, 2H, *m*-*H*_{aryl}), 6.81 (s, 2H, *H*_{pyridine}), 4.00 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 2.10-2.90 (bs, 12H, *o*-CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): 315.4, 219.4, 151.9, 150.0, 141.0 (bs), 136.4, 135.8, 131.6, 130.5, 130.3, 128.2, 123.7, 51.5, 19.5 (bs).

Decomposition upon attempted mass spectrometric characterization.

ROMP reactions

General procedure for the ROMP of norbornene at room temperature

According to the procedure of Leitner et al.,¹³⁸ norbornene (94 mg, 1 mmol) was placed in a *Schlenk* flask and dissolved in dry and degassed CH₂Cl₂ (2.5 mL). The appropriate amount of

catalyst (1 mol%) was weighed into another *Schlenk* flask and dissolved in 0.5 mL dry and degassed CH₂Cl₂. The catalyst solution was added to the norbornene solution via pipette under an atmosphere of argon. The reaction mixture was stirred for 10 min at room temperature. About 2 min after catalyst addition the reaction mixture became highly viscous. It was then quenched with 400 μ L ethyl vinyl ether, diluted with CH₂Cl₂ (10 mL) and stirred for another 1 hour. The mixture was then added dropwise to vigorously stirred methanol (100 mL). The polymer was filtered off and dried *in vacuo*. The *E/Z* ratio was determined from ¹H-NMR spectra via integration of the signals at 2.44 (R₃CH, *E*) and 2.79 ppm (R₃CH, *Z*). Yields: 95 - 99 %.

General procedure for the ROMP of norbornene at -50 °C

Norbornene (94 mg, 1 mmol) was placed in a *Schlenk* flask and dissolved in dry and degassed CH₂Cl₂ (2.5 mL). The appropriate amount of catalyst (1 mol %) was weighed into another *Schlenk* flask and dissolved in 0.5 mL dry and degassed CH₂Cl₂. Both catalyst and monomer solutions were cooled to -50 °C (*i*-propanol/liquid nitrogen) and the catalyst solution was added to the norbornene solution via pipette under an atmosphere of argon. The reaction mixture was stirred for -50 °C. In case of pH-switching experiments, HCl in dioxane (5.0 μ L, 2 eq) was added under an atmosphere of argon via pipette after 3, 5 or 10 min, respectively. After 2 hours reaction time, the reaction mixture was quenched with 400 μ L ethyl vinyl ether, diluted with CH₂Cl₂ (10 mL) and stirred for another 1 hour. The mixture was then added dropwise to vigorously stirred methanol (100 mL). The polymer was filtered off and dried *in vacuo*. Yields: 99 %.

Determination of norbornene conversion via gas chromatography at -50 °C

Mesitylene (1 mmol, 138 μ L) was added to the solution of norbornene in CH₂Cl₂ as internal standard. The polymerization was carried out as described in 2.2.3. 25 μ L aliquots were taken and added to a mixture of 75 μ L ethyl vinyl ether and 500 μ L methanol. The samples were filtrated and analyzed via gas chromatography.

6. Appendix

6.1. Crystal data for (NHC)Ru(L)Cl₂(=CR₁R₂) complexes

Crystal data and structure refinement for 48d

Identification code:	48d
Empirical formula:	C ₄₉ H ₅₄ Cl ₂ N ₆ Ru
Formula weight:	898.95 g/mol
Temperature:	203(2) K
Wavelength:	0.71073 Å
Crystal system, space group:	Orthorhombic, Pbn2 ₁
Unit cell dimensions:	a = 13.777 Å; alpha = 90 ° b = 14.381 Å; beta = 90 ° c = 22.773 Å; gamma = 90 °
Volume:	4511.7 Å ³
Z, calculated density:	4, 1.323 Mg/m ³
Absorption coefficient:	0.506 mm ⁻¹
F(000):	1872
Crystal size:	0.2 x 0.3 x 0.2 mm
Theta range for data collection:	1.73 to 21.10 °
Limiting indices:	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique:	29444 / 4842 [R(int) = 0.1216]
Completeness to theta = 21.10 °:	99.1 %
Absorption correction:	Integration
Max. and min. transmission:	0.9568 and 0.8365
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters:	4842 / 1 / 530
Goodness-of-fit on F ² :	0.679
Final R indices [I > 2sigma(I)]:	R ₁ = 0.0404, wR ₂ = 0.0443
R indices (all data):	R ₁ = 0.0764, wR ₂ = 0.0511
Absolute structure parameter:	-0.02(3)
Largest diff. peak and hole:	0.635 and -0.377 e.Å ⁻³

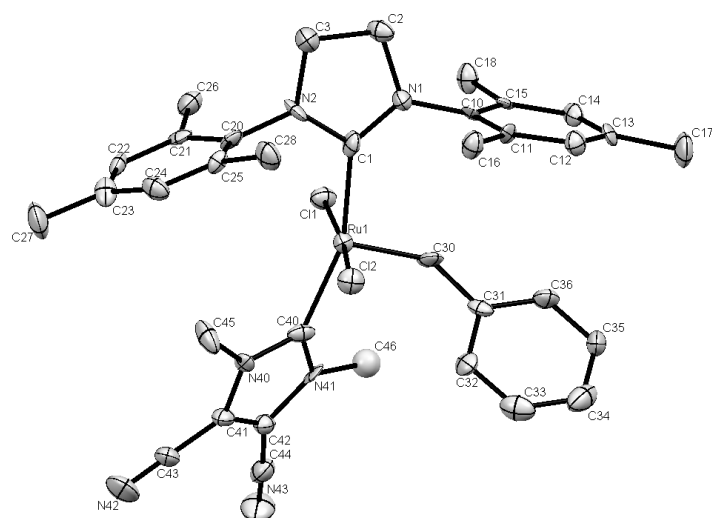


Figure 3: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (ORTEP) of **48d**.

Table 1: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **48d**.
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3126(6)	4480(5)	5765(3)	22(2)
C(2)	1569(5)	5150(5)	5831(4)	24(2)
C(3)	1945(6)	5295(6)	5218(4)	35(2)
C(10)	2176(5)	4181(5)	6665(3)	17(2)
C(11)	1763(6)	3275(5)	6686(4)	19(2)
C(12)	1542(6)	2898(5)	7223(4)	23(2)
C(13)	1713(5)	3366(6)	7745(4)	21(2)
C(14)	2103(5)	4249(5)	7713(3)	21(2)
C(15)	2324(5)	4668(5)	7182(3)	15(2)
C(16)	1597(5)	2747(5)	6135(3)	27(2)
C(17)	1517(6)	2900(6)	8329(3)	38(3)
C(18)	2701(6)	5641(5)	7164(3)	27(2)
C(20)	3506(6)	4838(5)	4727(3)	19(2)
C(21)	4112(5)	5575(5)	4554(3)	18(2)
C(22)	4639(6)	5499(5)	4042(3)	21(2)

C(23)	4538(6)	4729(6)	3676(3)	26(2)
C(24)	3868(5)	4049(6)	3829(3)	26(2)
C(25)	3342(5)	4107(5)	4341(3)	18(2)
C(26)	4176(6)	6445(4)	4913(3)	31(2)
C(27)	5104(6)	4669(6)	3116(3)	45(3)
C(28)	2576(6)	3376(5)	4462(3)	32(2)
C(30)	4383(6)	3560(5)	6661(3)	28(2)
C(31)	4500(6)	2681(5)	6972(3)	20(2)
C(32)	4909(5)	1893(6)	6722(3)	26(2)
C(33)	4993(5)	1086(7)	7050(3)	35(2)
C(34)	4699(5)	1049(7)	7624(4)	41(2)
C(35)	4307(6)	1839(6)	7884(3)	32(2)
C(36)	4220(5)	2654(5)	7562(3)	28(2)
C(40)	5959(5)	3628(4)	5770(4)	21(2)
C(41)	7381(6)	3362(5)	5276(3)	23(2)
C(42)	7634(5)	3591(5)	5827(4)	21(2)
C(43)	8003(6)	3148(6)	4801(4)	26(2)
C(44)	8574(6)	3708(5)	6088(3)	30(3)
C(45)	5875(5)	3275(6)	4687(3)	36(3)
C(46)	6724(6)	4022(6)	6752(3)	35(3)
C(50)	8629(7)	5496(7)	4759(5)	43(3)
C(51)	8858(6)	5847(6)	5310(4)	45(3)
C(52)	8133(6)	6084(7)	5688(4)	51(3)
C(53)	7172(6)	5982(6)	5547(4)	45(2)
C(54)	6947(7)	5659(6)	5000(4)	41(3)
C(55)	7662(7)	5417(6)	4597(4)	44(3)
C(56)	9426(7)	5227(6)	4341(4)	73(3)
C(60)	8094(9)	3422(8)	8048(5)	58(3)
C(61)	7273(8)	2892(9)	8091(5)	59(3)
C(62)	7115(9)	2129(10)	7762(7)	90(5)
C(63)	7848(11)	1809(10)	7402(6)	92(5)
C(64)	8700(11)	2315(12)	7354(5)	92(5)
C(65)	8811(7)	3105(10)	7686(5)	58(4)

C(66)	8236(9)	4238(8)	8381(5)	105(5)
Cl(1)	4946(1)	5479(1)	6229(1)	25(1)
Cl(2)	4044(1)	2500(1)	5465(1)	27(1)
N(1)	2348(4)	4592(4)	6110(2)	21(2)
N(2)	2932(4)	4911(4)	5256(3)	22(2)
N(40)	6398(5)	3410(4)	5241(3)	17(2)
N(41)	6768(5)	3739(4)	6138(3)	21(2)
N(42)	8489(6)	2944(6)	4417(4)	51(3)
N(43)	9325(5)	3808(5)	6270(3)	48(2)
Ru(1)	4503(1)	3943(1)	5901(1)	19(1)

Table 2: Bond lengths [\AA] for **48d**.

C(1)-N(1)	1.339(8)	C(34)-C(35)	1.391(10)
C(1)-N(2)	1.340(9)	C(35)-C(36)	1.387(9)
C(1)-Ru(1)	2.072(8)	C(40)-N(40)	1.384(9)
C(2)-N(1)	1.484(8)	C(40)-N(41)	1.403(8)
C(2)-C(3)	1.504(11)	C(40)-Ru(1)	2.078(7)
C(3)-N(2)	1.471(9)	C(41)-C(42)	1.343(12)
C(10)-C(15)	1.385(10)	C(41)-N(40)	1.359(10)
C(10)-C(11)	1.422(10)	C(41)-C(43)	1.414(11)
C(10)-N(1)	1.416(9)	C(42)-N(41)	1.405(10)
C(11)-C(12)	1.373(10)	C(42)-C(44)	1.435(11)
C(11)-C(16)	1.484(10)	C(43)-N(42)	1.139(10)
C(12)-C(13)	1.385(10)	C(44)-N(43)	1.123(9)
C(13)-C(14)	1.380(9)	C(45)-N(40)	1.465(9)
C(13)-C(17)	1.514(10)	C(46)-N(41)	1.457(9)
C(14)-C(15)	1.386(9)	C(50)-C(55)	1.386(10)
C(15)-C(18)	1.494(9)	C(50)-C(51)	1.388(11)
C(20)-C(25)	1.389(9)	C(50)-C(56)	1.503(12)
C(20)-C(21)	1.406(10)	C(51)-C(52)	1.363(10)
C(20)-N(2)	1.446(9)	C(52)-C(53)	1.369(9)
C(21)-C(22)	1.379(9)	C(53)-C(54)	1.365(10)

C(21)-C(26)	1.496(9)	C(54)-C(55)	1.391(12)
C(22)-C(23)	1.394(10)	C(60)-C(65)	1.364(14)
C(23)-C(24)	1.388(10)	C(60)-C(61)	1.368(14)
C(23)-C(27)	1.498(9)	C(60)-C(66)	1.411(12)
C(24)-C(25)	1.375(9)	C(61)-C(62)	1.346(15)
C(25)-C(28)	1.514(10)	C(62)-C(63)	1.379(16)
C(30)-C(31)	1.458(8)	C(63)-C(64)	1.386(15)
C(30)-Ru(1)	1.825(7)	C(64)-C(65)	1.374(15)
C(31)-C(32)	1.387(9)	Cl(1)-Ru(1)	2.4094(18)
C(31)-C(36)	1.399(9)	Cl(2)-Ru(1)	2.386(2)
C(32)-C(33)	1.383(10)		
C(33)-C(34)	1.371(9)		

Table 3: Bond angles [°] for **48d**.

N(1)-C(1)-N(2)	107.0(6)	C(24)-C(25)-C(28)	118.7(7)
N(1)-C(1)-Ru(1)	133.6(5)	C(20)-C(25)-C(28)	121.6(7)
N(2)-C(1)-Ru(1)	119.0(6)	C(31)-C(30)-Ru(1)	135.4(5)
N(1)-C(2)-C(3)	102.9(6)	C(32)-C(31)-C(36)	118.9(7)
N(2)-C(3)-C(2)	102.2(6)	C(32)-C(31)-C(30)	123.7(7)
C(15)-C(10)-C(11)	119.6(8)	C(36)-C(31)-C(30)	117.3(7)
C(15)-C(10)-N(1)	121.5(7)	C(33)-C(32)-C(31)	119.9(7)
C(11)-C(10)-N(1)	118.7(7)	C(34)-C(33)-C(32)	121.4(9)
C(12)-C(11)-C(10)	118.7(8)	C(33)-C(34)-C(35)	119.3(8)
C(12)-C(11)-C(16)	121.2(7)	C(36)-C(35)-C(34)	119.9(7)
C(10)-C(11)-C(16)	120.1(7)	C(35)-C(36)-C(31)	120.5(7)
C(11)-C(12)-C(13)	122.4(8)	N(40)-C(40)-N(41)	101.5(6)
C(14)-C(13)-C(12)	117.9(8)	N(40)-C(40)-Ru(1)	126.6(6)
C(14)-C(13)-C(17)	121.5(8)	N(41)-C(40)-Ru(1)	131.0(6)
C(12)-C(13)-C(17)	120.5(7)	C(42)-C(41)-N(40)	107.5(7)
C(13)-C(14)-C(15)	122.1(8)	C(42)-C(41)-C(43)	127.7(9)
C(10)-C(15)-C(14)	119.3(7)	N(40)-C(41)-C(43)	124.8(8)
C(10)-C(15)-C(18)	120.1(7)	C(41)-C(42)-N(41)	106.7(7)

C(14)-C(15)-C(18)	120.5(7)	C(41)-C(42)-C(44)	130.6(8)
C(25)-C(20)-C(21)	119.4(7)	N(41)-C(42)-C(44)	122.7(8)
C(25)-C(20)-N(2)	119.6(7)	N(42)-C(43)-C(41)	177.5(10)
C(21)-C(20)-N(2)	120.2(7)	N(43)-C(44)-C(42)	177.0(9)
C(22)-C(21)-C(20)	119.3(7)	C(55)-C(50)-C(51)	119.2(9)
C(22)-C(21)-C(26)	119.8(7)	C(55)-C(50)-C(56)	120.8(10)
C(20)-C(21)-C(26)	120.9(7)	C(51)-C(50)-C(56)	119.9(9)
C(21)-C(22)-C(23)	121.1(8)	C(52)-C(51)-C(50)	119.6(8)
C(24)-C(23)-C(22)	118.4(8)	C(51)-C(52)-C(53)	122.3(9)
C(24)-C(23)-C(27)	121.3(8)	C(54)-C(53)-C(52)	118.0(9)
C(22)-C(23)-C(27)	120.2(9)	C(53)-C(54)-C(55)	121.7(9)
C(25)-C(24)-C(23)	121.4(8)	C(50)-C(55)-C(54)	119.0(9)
C(24)-C(25)-C(20)	119.7(7)	C(65)-C(60)-C(61)	117.1(11)
C(61)-C(60)-C(66)	122.6(13)	C(30)-Ru(1)-C(40)	99.1(3)
C(62)-C(61)-C(60)	123.2(12)	C(1)-Ru(1)-C(40)	160.7(3)
C(61)-C(62)-C(63)	119.0(12)	C(30)-Ru(1)-Cl(2)	96.2(2)
C(62)-C(63)-C(64)	119.5(15)	C(1)-Ru(1)-Cl(2)	91.10(19)
C(65)-C(64)-C(63)	118.9(13)	C(40)-Ru(1)-Cl(2)	90.36(19)
C(60)-C(65)-C(64)	121.9(12)	C(30)-Ru(1)-Cl(1)	90.3(2)
C(1)-N(1)-C(10)	127.4(6)	C(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.39(19)
C(1)-N(1)-C(2)	113.2(6)	C(40)-Ru(1)-Cl(1)	89.98(19)
C(10)-N(1)-C(2)	119.1(6)	C(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.39(19)
C(1)-N(2)-C(20)	125.3(7)	C(40)-Ru(1)-Cl(1)	89.98(19)
C(1)-N(2)-C(3)	114.2(6)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	173.33(8)
C(20)-N(2)-C(3)	118.9(6)		
C(41)-N(40)-C(40)	113.3(7)		
C(41)-N(40)-C(45)	122.3(7)		
C(40)-N(40)-C(45)	124.4(7)		
C(40)-N(41)-C(42)	110.9(7)		
C(40)-N(41)-C(46)	124.9(7)		
C(42)-N(41)-C(46)	124.2(7)		
C(30)-Ru(1)-C(1)	99.9(3)		

Table 4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **48d**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{2*} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	32(5)	22(5)	11(7)	0	0	0
C(2)	24(5)	29(4)	20(6)	-8(6)	-1(6)	6(4)
C(3)	30(6)	41(6)	34(6)	9(5)	10(5)	9(5)
C(10)	17(5)	15(6)	19(5)	-5(4)	6(4)	12(4)
C(11)	22(5)	10(5)	25(6)	10(5)	8(4)	0(4)
C(12)	23(5)	21(5)	26(6)	1(5)	3(5)	-4(4)
C(13)	14(5)	25(6)	22(6)	5(5)	11(4)	-1(4)
C(14)	22(5)	30(6)	12(5)	-3(4)	-2(4)	3(4)
C(15)	9(5)	8(5)	29(6)	1(4)	10(4)	4(4)
C(16)	39(6)	24(5)	19(6)	-1(4)	1(4)	-1(4)
C(17)	53(7)	44(6)	18(5)	7(5)	11(5)	-2(5)
C(18)	35(6)	28(5)	16(5)	-5(4)	4(4)	-5(4)
C(20)	26(6)	9(5)	22(5)	4(4)	-2(4)	5(4)
C(21)	22(6)	17(5)	15(5)	0(4)	-9(4)	9(4)
C(22)	17(5)	24(5)	22(5)	13(5)	-3(5)	-4(5)
C(23)	18(5)	42(6)	19(5)	4(5)	-5(5)	-12(5)
C(24)	25(5)	31(6)	24(5)	-9(5)	2(4)	6(5)
C(25)	24(5)	14(5)	16(5)	2(5)	-5(4)	-5(4)
C(26)	37(6)	27(5)	28(5)	8(4)	-2(4)	5(4)
C(27)	50(7)	52(7)	34(6)	4(5)	24(5)	-5(6)
C(28)	36(6)	34(6)	25(5)	-6(5)	9(5)	3(5)
C(30)	30(5)	27(5)	26(5)	2(4)	1(5)	21(5)
C(31)	11(4)	24(5)	24(5)	-6(4)	-4(5)	4(5)
C(32)	26(5)	36(6)	17(5)	4(5)	-7(4)	6(4)
C(33)	32(5)	36(6)	37(6)	-17(6)	-5(4)	6(6)
C(34)	28(6)	37(6)	59(6)	22(6)	-6(5)	-3(6)
C(35)	32(6)	39(6)	26(5)	15(5)	11(4)	9(5)
C(36)	32(6)	22(5)	29(6)	0(4)	4(4)	12(4)
C(40)	19(5)	13(5)	32(7)	-1(4)	-4(5)	2(3)
C(41)	15(6)	23(6)	30(6)	6(5)	-1(5)	7(5)

C(42)	16(5)	20(4)	26(6)	5(6)	-1(6)	0(3)
C(43)	22(6)	28(6)	27(6)	4(5)	6(5)	11(5)
C(44)	39(6)	28(6)	22(7)	5(4)	-2(4)	8(5)
C(45)	27(6)	66(7)	16(5)	-9(4)	6(4)	-6(5)
C(46)	46(6)	37(6)	23(6)	16(6)	-7(4)	6(6)
C(50)	32(7)	39(7)	57(8)	27(6)	-9(6)	-12(6)
C(51)	20(6)	43(7)	73(8)	10(6)	-16(6)	-7(5)
C(52)	38(6)	50(6)	64(8)	11(6)	-10(5)	-3(6)
C(53)	36(6)	37(6)	62(7)	-7(6)	-2(5)	-7(6)
C(54)	27(6)	41(7)	55(7)	23(6)	-15(6)	-18(5)
C(55)	28(7)	62(7)	44(7)	18(6)	-9(6)	0(6)
C(56)	39(7)	85(8)	96(8)	18(6)	24(8)	-3(7)
C(60)	68(9)	53(8)	53(8)	-3(6)	-22(7)	8(7)
C(61)	27(8)	109(11)	40(7)	36(8)	-17(6)	-9(7)
C(62)	47(9)	119(13)	103(13)	49(10)	-51(9)	-46(9)
C(63)	64(11)	124(13)	88(12)	46(9)	-11(9)	25(10)
C(64)	99(13)	138(16)	39(9)	40(10)	14(8)	74(12)
C(65)	24(7)	112(12)	39(8)	28(7)	6(7)	20(7)
C(66)	150(13)	87(11)	77(10)	4(8)	-23(9)	27(9)
Cl(1)	25(1)	19(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
Cl(2)	27(1)	25(1)	29(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
N(1)	18(4)	26(4)	19(5)	5(3)	4(3)	2(3)
N(2)	9(4)	37(5)	20(4)	-9(4)	6(3)	2(4)
N(40)	24(5)	14(4)	12(4)	-4(3)	3(4)	6(4)
N(41)	28(4)	20(4)	13(4)	9(3)	-8(3)	7(4)
N(42)	52(6)	54(6)	49(7)	-5(5)	20(5)	25(5)
N(43)	21(4)	71(5)	52(4)	13(5)	-10(4)	-1(5)
Ru(1)	18(1)	20(1)	18(1)	2(1)	3(1)	1(1)

Crystal data and structure refinement for 49g

Identification code:	49g
Empirical formula:	C ₄₅ H ₅₀ Cl ₄ N ₄ Ru
Formula weight:	889.81 g/mol
Temperature:	293(2) K
Wavelength:	71.073 pm
Crystal system:	monoclinic
Space group:	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions:	a = 1855.2(3) pm; alpha = 90 ° b = 981.86(11) pm; beta = 109.666(13) ° c = 2489.6(4) pm; gamma = 90 °
Volume:	4.2704(11) nm ³
Z, calculated density:	4, 1.384 Mg/m ³
Absorption coefficient:	0.654 mm ⁻¹
F(000):	1840
Crystal size:	2 x 2 x 4 mm ³
Theta range for data collection:	1.20 to 21.92 °
Index ranges:	-18 ≤ h ≤ 19, -10 ≤ k ≤ 9, -25 ≤ l ≤ 26
Reflections collected:	12806
Independent reflections:	4896 [R(int) = 0.1200]
Completeness to theta = 21.92 °:	94.2 %
Absorption correction:	None
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters:	4896 / 0 / 487
Goodness-of-fit on F ² :	0.619
Final R indices [I > 2sigma(I)]:	R ₁ = 0.0485, wR ₂ = 0.0491
R indices (all data):	R ₁ = 0.1577, wR ₂ = 0.0687
Largest diff. peak and hole:	0.308 and -0.266 e.Å ⁻³

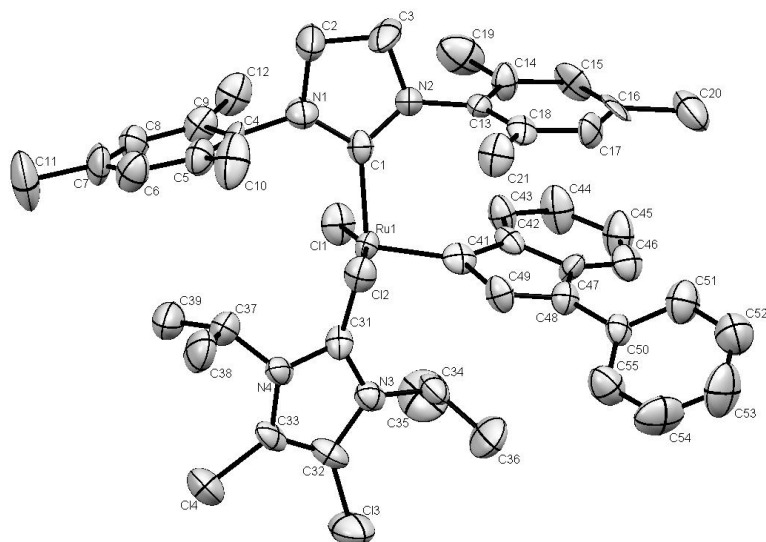


Figure 4: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (ORTEP) of **49g**.

Table 5: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **49g**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	115(1)	593(1)	2522(1)	30(1)
Cl(1)	-580(1)	2476(3)	1978(1)	51(1)
Cl(2)	665(1)	-1615(2)	2789(1)	45(1)
Cl(3)	2426(2)	2121(3)	1479(1)	83(1)
Cl(4)	1370(1)	-493(4)	726(1)	75(1)
C(1)	-768(5)	-9(9)	2790(4)	35(3)
C(2)	-1939(6)	-1120(11)	2772(4)	72(4)
C(3)	-1545(5)	-585(13)	3362(4)	72(4)
C(4)	-1604(5)	-1189(11)	1886(4)	39(3)
C(5)	-1454(5)	-2527(12)	1772(4)	48(3)
C(6)	-1741(6)	-2962(11)	1212(5)	59(3)
C(7)	-2177(6)	-2145(12)	777(4)	56(3)
C(8)	-2318(5)	-857(12)	916(4)	48(3)
C(9)	-2077(5)	-350(10)	1466(4)	43(3)
C(10)	-1029(5)	-3537(9)	2232(4)	77(4)

C(11)	-2474(6)	-2665(13)	175(4)	98(5)
C(12)	-2329(5)	989(9)	1593(4)	59(3)
C(13)	-432(5)	913(11)	3789(4)	32(3)
C(14)	-674(5)	2229(11)	3838(4)	43(3)
C(15)	-290(6)	2958(10)	4316(4)	53(3)
C(16)	346(6)	2425(12)	4744(4)	43(3)
C(17)	570(5)	1126(10)	4693(3)	42(3)
C(18)	191(5)	330(11)	4217(4)	38(3)
C(19)	-1341(5)	2864(11)	3386(4)	78(4)
C(20)	786(5)	3291(11)	5255(4)	73(4)
C(21)	455(5)	-1121(9)	4188(4)	53(3)
C(31)	792(5)	796(11)	2020(4)	36(3)
C(32)	1673(6)	1382(11)	1583(4)	48(3)
C(33)	1251(6)	312(12)	1283(3)	42(3)
C(34)	1602(6)	2866(11)	2399(4)	47(3)
C(35)	1393(6)	4169(11)	2061(5)	94(4)
C(36)	2448(6)	2834(11)	2785(4)	85(4)
C(37)	102(5)	-988(11)	1339(4)	49(3)
C(38)	356(5)	-2448(11)	1325(4)	70(4)
C(39)	-451(5)	-500(12)	766(4)	73(4)
C(41)	777(5)	1428(10)	3173(4)	38(3)
C(42)	762(6)	2837(10)	3417(4)	34(3)
C(43)	294(6)	3938(10)	3213(4)	44(3)
C(44)	462(6)	5175(10)	3500(4)	59(3)
C(45)	1119(6)	5303(11)	3968(4)	62(3)
C(46)	1604(5)	4218(12)	4170(4)	47(3)
C(47)	1440(5)	2978(11)	3890(4)	34(3)
C(48)	1868(5)	1704(10)	3984(4)	37(3)
C(49)	1492(5)	838(10)	3562(4)	42(3)
C(50)	2592(6)	1444(10)	4442(4)	35(3)
C(51)	2722(6)	1940(11)	4991(4)	62(4)
C(52)	3431(7)	1680(13)	5426(5)	76(4)
C(53)	3984(7)	936(14)	5327(5)	87(5)

C(54)	3852(6)	361(13)	4804(5)	79(4)
N(1)	-1392(4)	-770(9)	2476(3)	45(2)
N(2)	-862(4)	116(8)	3306(4)	39(2)
N(3)	1390(5)	1644(9)	2024(3)	39(2)
N(4)	747(5)	-13(9) 1	561(3)	38(3)

Table 6: Bond lengths [Å] for **49g**.

Ru(1)-C(31)	205.7(9)	C(32)-C(33)	137.0(12)
Ru(1)-Cl(2)	239.3(3)	C(32)-N(3)	139.1(10)
Ru(1)-Cl(1)	239.6(3)	C(33)-N(4)	137.7(10)
Cl(3)-C(32)	167.0(10)	C(34)-N(3)	148.9(11)
Cl(4)-C(33)	167.5(9)	C(34)-C(35)	150.8(12)
C(1)-N(2)	135.9(10)	C(34)-C(36)	154.1(11)
C(1)-N(1)	137.7(10)	C(37)-N(4)	148.6(11)
C(2)-N(1)	148.1(9)	C(37)-C(38)	151.3(12)
C(2)-C(3)	149.9(10)	C(37)-C(39)	152.7(11)
C(3)-N(2)	149.0(9)	C(41)-C(49)	147.2(11)
C(4)-C(9)	138.7(12)	C(41)-C(42)	151.6(11)
C(4)-C(5)	139.2(12)	C(42)-C(43)	137.2(11)
C(4)-N(1)	144.7(10)	C(42)-C(47)	141.1(11)
C(5)-C(6)	138.3(12)	C(43)-C(44)	139.0(11)
C(5)-C(10)	151.9(11)	C(44)-C(45)	138.0(11)
C(6)-C(7)	137.0(12)	C(45)-C(46)	137.6(12)
C(7)-C(8)	135.9(13)	C(46)-C(47)	138.5(12)
C(7)-C(11)	150.3(12)	C(47)-C(48)	145.8(12)
C(8)-C(9)	138.3(11)	C(48)-C(49)	134.9(11)
C(9)-C(12)	146.5(11)	C(48)-C(50)	146.3(11)
C(13)-C(14)	138.6(12)	C(50)-C(55)	138.9(11)
C(13)-C(18)	140.3(11)	C(50)-C(51)	139.3(12)
C(13)-N(2)	143.2(11)	C(51)-C(52)	141.8(12)
C(14)-C(15)	136.6(11)	C(52)-C(53)	134.7(13)
C(14)-C(19)	150.0(11)	C(53)-C(54)	136.5(13)

C(15)-C(16)	139.8(12)	C(54)-C(55)	142.2(11)
C(16)-C(17)	136.1(11)		
C(16)-C(20)	151.9(11)		
C(17)-C(18)	139.5(11)		
C(18)-C(21)	151.6(12)		
C(31)-N(4)	137.0(11)		
C(31)-N(3)	138.5(10)		

Table 7: Bond angles [°] for **49g**.

C(41)-Ru(1)-C(1)	102.0(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121.8(9)
C(41)-Ru(1)-C(31)	97.3(4)	C(17)-C(16)-C(15)	119.0(9)
C(1)-Ru(1)-C(31)	160.4(4)	C(17)-C(16)-C(20)	120.6(10)
C(41)-Ru(1)-Cl(2)	93.6(3)	C(15)-C(16)-C(20)	120.4(10)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	87.8(2)	C(16)-C(17)-C(18)	121.5(9)
C(31)-Ru(1)-Cl(2)	88.0(3)	C(17)-C(18)-C(13)	117.8(10)
C(41)-Ru(1)-Cl(1)	103.0(3)	C(17)-C(18)-C(21)	119.2(9)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	94.0(2)	C(13)-C(18)-C(21)	123.0(9)
C(31)-Ru(1)-Cl(1)	84.5(3)	N(4)-C(31)-N(3)	100.3(8)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	162.59(9)	N(4)-C(31)-Ru(1)	124.8(8)
N(2)-C(1)-N(1)	103.6(7)	N(3)-C(31)-Ru(1)	134.9(8)
N(2)-C(1)-Ru(1)	130.6(7)	C(33)-C(32)-N(3)	105.9(9)
N(1)-C(1)-Ru(1)	125.6(7)	C(33)-C(32)-Cl(3)	127.1(9)
N(1)-C(2)-C(3)	102.5(7)	N(3)-C(32)-Cl(3)	126.8(9)
N(2)-C(3)-C(2)	102.6(7)	C(32)-C(33)-N(4)	105.3(8)
C(9)-C(4)-C(5)	121.7(9)	C(32)-C(33)-Cl(4)	127.1(9)
C(9)-C(4)-N(1)	119.0(9)	N(4)-C(33)-Cl(4)	127.5(9)
C(5)-C(4)-N(1)	118.1(9)	N(3)-C(34)-C(35)	111.7(8)
C(6)-C(5)-C(4)	117.5(10)	N(3)-C(34)-C(36)	112.0(8)
C(6)-C(5)-C(10)	119.0(10)	C(35)-C(34)-C(36)	112.5(9)
C(4)-C(5)-C(10)	123.4(9)	N(4)-C(37)-C(38)	113.7(8)
C(7)-C(6)-C(5)	122.6(10)	N(4)-C(37)-C(39)	110.4(8)
C(8)-C(7)-C(6)	117.2(9)	C(38)-C(37)-C(39)	113.1(9)
C(8)-C(7)-C(11)	122.1(11)	C(31)-N(4)-C(33)	115.1(9)

C(6)-C(7)-C(11)	120.6(11)	C(31)-N(4)-C(37)	120.0(9)
C(7)-C(8)-C(9)	124.1(10)	C(33)-N(4)-C(37)	124.1(9)
C(8)-C(9)-C(4)	116.4(9)	C(49)-C(41)-C(42)	103.3(8)
C(8)-C(9)-C(12)	121.1(10)	C(49)-C(41)-Ru(1)	125.7(7)
C(4)-C(9)-C(12)	122.5(9)	C(42)-C(41)-Ru(1)	130.9(7)
C(14)-C(13)-C(18)	121.4(9)	C(43)-C(42)-C(47)	120.5(10)
C(14)-C(13)-N(2)	118.6(9)	C(43)-C(42)-C(41)	131.7(9)
C(18)-C(13)-N(2)	119.9(9)	C(47)-C(42)-C(41)	107.0(9)
C(15)-C(14)-C(13)	118.4(9)	C(42)-C(43)-C(44)	119.5(9)
C(15)-C(14)-C(19)	119.5(10)	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(10)
C(13)-C(14)-C(19)	122.1(9)	C(46)-C(45)-C(44)	121.5(11)
C(49)-C(48)-C(47)	107.8(8)	C(45)-C(46)-C(47)	119.3(10)
C(49)-C(48)-C(50)	126.6(10)	C(46)-C(47)-C(42)	119.3(9)
C(47)-C(48)-C(50)	125.6(9)	C(46)-C(47)-C(48)	131.1(9)
C(48)-C(49)-C(41)	112.3(9)		
C(55)-C(50)-C(51)	117.7(9)		
C(55)-C(50)-C(48)	121.2(9)		
C(51)-C(50)-C(48)	121.0(10)		
C(50)-C(51)-C(52)	119.7(10)		
C(53)-C(52)-C(51)	121.8(11)		
C(52)-C(53)-C(54)	119.7(11)		
C(53)-C(54)-C(55)	119.9(11)		
C(50)-C(55)-C(54)	121.0(10)		
C(1)-N(1)-C(4)	128.3(8)		
C(1)-N(1)-C(2)	115.4(7)		
C(4)-N(1)-C(2)	116.2(7)		
C(1)-N(2)-C(13)	129.2(8)		
C(1)-N(2)-C(3)	115.6(8)		
C(13)-N(2)-C(3)	115.1(8)		
C(31)-N(3)-C(32)	113.4(8)		
C(31)-N(3)-C(34)	122.1(9)		
C(32)-N(3)-C(34)	123.6(9)		

Table 8: Anisotropic displacement parameters ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) for **49g**.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	28(1)	30(1)	26(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
Cl(1)	63(2)	40(2)	43(2)	9(1)	7(1)	8(2)
Cl(2)	46(2)	34(2)	48(2)	-1(1)	10(1)	6(1)
Cl(3)	88(3)	91(3)	93(2)	-13(2)	62(2)	-29(2)
Cl(4)	77(2)	103(2)	54(2)	-20(2)	35(2)	-5(2)
C(1)	43(8)	24(7)	33(6)	-3(5)	8(6)	-1(5)
C(2)	68(9)	105(12)	47(7)	-27(7)	22(7)	-41(7)
C(2)	68(9)	105(12)	47(7)	-27(7)	22(7)	-41(7)
C(3)	54(8)	114(10)	47(7)	-2(9)	17(6)	-52(9)
C(4)	26(7)	46(9)	39(7)	-19(6)	5(5)	-16(6)
C(5)	48(8)	53(9)	36(7)	3(6)	4(6)	-5(7)
C(6)	52(9)	45(9)	70(9)	-16(7)	8(7)	4(7)
C(7)	56(9)	53(10)	46(7)	-26(7)	1(6)	-6(7)
C(8)	44(7)	60(10)	34(6)	0(7)	6(5)	4(7)
C(9)	44(7)	23(8)	56(7)	2(6)	9(6)	5(6)
C(10)	105(10)	39(8)	65(8)	7(6)	0(7)	-20(7)
C(11)	127(11)	97(12)	44(8)	-31(8)	-4(8)	20(8)
C(12)	56(8)	45(10)	64(7)	5(6)	4(6)	4(6)
C(13)	27(7)	47(9)	24(6)	0(6)	11(5)	-5(6)
C(14)	45(8)	40(8)	32(6)	-1(6)	-1(6)	8(6)
C(15)	77(9)	28(8)	62(8)	-14(7)	35(7)	17(7)
C(16)	68(9)	53(9)	28(6)	-10(6)	40(6)	-12(7)
C(17)	39(7)	57(9)	20(6)	4(5)	-4(5)	8(6)
C(18)	49(7)	41(9)	28(6)	8(6)	18(6)	-9(6)
C(19)	79(10)	83(11)	76(8)	14(8)	32(8)	32(8)
C(20)	106(10)	75(9)	53(7)	-17(7)	46(7)	-15(8)
C(21)	68(8)	25(8)	60(8)	4(6)	11(6)	1(6)
C(31)	48(7)	27(8)	29(6)	4(6)	9(5)	-8(6)
C(32)	62(9)	51(8)	44(7)	6(6)	35(7)	7(7)
C(33)	44(8)	65(10)	20(6)	11(6)	13(5)	17(6)
C(34)	63(9)	50(9)	38(6)	-9(6)	30(6)	-11(7)

C(35)	137(12)	37(9)	122(10)	3(9)	59(9)	-24(9)
C(36)	77(10)	89(11)	90(9)	-27(8)	29(8)	-47(8)
C(37)	39(7)	60(10)	44(7)	-6(6)	7(6)	-4(7)
C(38)	63(9)	65(10)	72(8)	-27(7)	11(7)	-15(7)
C(39)	55(7)	110(11)	48(7)	-10(8)	11(6)	-19(8)
C(41)	47(7)	35(7)	34(6)	16(5)	16(5)	2(6)
C(42)	51(8)	24(7)	34(6)	-1(5)	25(6)	-6(6)
C(43)	58(8)	35(8)	35(6)	-5(6)	10(6)	8(6)
C(44)	83(10)	30(9)	52(7)	-3(6)	6(7)	21(7)
C(45)	78(9)	37(9)	56(7)	-11(7)	4(7)	-1(7)
C(46)	57(8)	46(9)	35(6)	7(7)	13(5)	1(7)
C(47)	21(7)	32(8)	45(7)	-9(6)	4(6)	-4(6)
C(48)	42(7)	33(8)	33(6)	2(6)	8(6)	-2(6)
C(49)	58(7)	26(7)	40(6)	-7(6)	15(5)	6(7)
C(50)	41(8)	39(7)	23(6)	5(5)	7(6)	-1(6)
C(51)	64(9)	64(10)	48(7)	4(7)	4(7)	0(7)
C(52)	73(11)	86(12)	67(9)	-13(8)	21(9)	0(8)
C(53)	74(11)	100(14)	55(8)	11(9)	-20(8)	13(9)
C(54)	48(9)	94(12)	90(9)	28(9)	15(8)	27(8)
C(55)	70(9)	64(8)	54(7)	-2(8)	23(7)	14(8)
N(1)	49(6)	47(6)	44(5)	0(5)	20(5)	-9(5)
N(2)	4(6)	48(7)	34(5)	-7(4)	12(4)	-5(4)
N(3)	41(6)	46(7)	32(5)	5(5)	14(5)	4(5)
N(4)	33(6)	57(7)	24(5)	4(4)	9(4)	4(4)

Crystal data and structure refinement for 57

Identification code:	57
Empirical formula:	C ₃₅ H ₃₉ Cl ₂ N ₃ Ru
Formula weight:	673.66 g/mol
Temperature:	293(2) K
Wavelength:	0.71073 Å
Crystal system, space group:	Monoclinic, P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions:	a = 14.0679(6) Å; alpha = 90 deg. b = 10.7861(5) Å; beta = 96.332(4) deg. c = 21.384(1) Å; gamma = 90 deg.
Volume:	3225.0(3) Å ³
Z, calculated density:	4, 1.387 Mg/m ³
Absorption coefficient:	0.680 mm ⁻¹
F(000):	1392
Crystal size:	0.30 x 0.12 x 0.06 mm
Theta range for data collection:	2.53 to 26.37 deg.
Limiting indices:	-8<=h<=17, -13<=k<=12, -26<=l<=22
Reflections collected / unique:	13381 / 6563 [R(int) = 0.0355]
Completeness to theta = 26.37 °:	99.4 %
Absorption correction:	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission:	0.9603 and 0.8220
Refinement method:	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters:	6563 / 0 / 377
Goodness-of-fit on F ² :	1.005
Final R indices [I>2sigma(I)]:	R ₁ = 0.0517, wR ₂ = 0.1332
R indices (all data):	R ₁ = 0.0886, wR ₂ = 0.1560
Largest diff. peak and hole:	0.616 and -0.611 e.Å ⁻³

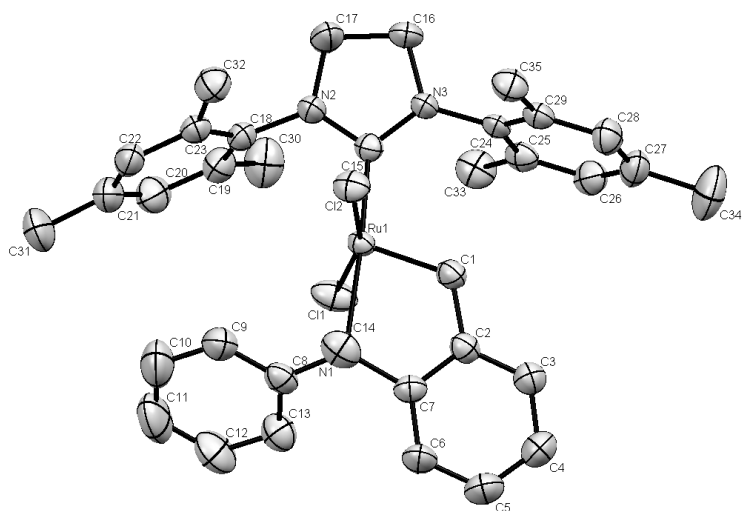


Figure 5: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (ORTEP) of **57**.

Table 9: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **57**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2892(3)	8372(4)	2977(2)	39(1)
C(2)	3356(3)	7273(5)	3274(2)	36(1)
C(3)	4032(4)	7343(5)	3796(2)	45(1)
C(4)	4475(4)	6275(6)	4043(3)	57(2)
C(5)	4230(4)	5148(6)	3779(3)	59(2)
C(6)	3535(4)	5058(5)	3272(3)	49(1)
C(7)	3120(3)	6126(4)	3016(2)	37(1)
C(8)	2471(4)	5477(5)	1929(2)	42(1)
C(9)	1708(4)	5437(5)	1459(3)	56(2)
C(10)	1807(6)	4902(7)	888(3)	80(2)
C(11)	2667(6)	4399(7)	775(3)	84(2)
C(12)	3431(5)	4440(6)	1230(3)	70(2)
C(13)	3338(4)	4977(5)	1812(3)	50(1)
C(14)	1490(4)	5588(5)	2791(3)	51(1)
C(15)	1960(3)	9976(4)	1927(2)	32(1)
C(16)	1661(4)	12118(5)	1887(3)	43(1)

C(17)	1282(5)	11555(5)	1259(3)	57(2)
C(18)	1399(3)	9394(5)	824(2)	37(1)
C(19)	2131(4)	9245(5)	438(3)	47(1)
C(20)	2017(4)	8371(6)	-38(3)	54(2)
C(21)	1194(4)	7668(6)	-154(3)	54(1)
C(22)	442(4)	7921(5)	195(2)	47(1)
C(23)	520(3)	8801(5)	682(2)	39(1)
C(24)	2623(3)	11260(4)	2840(2)	33(1)
C(25)	3606(3)	11400(4)	2840(3)	38(1)
C(26)	4149(4)	11577(5)	3413(3)	47(1)
C(27)	3741(4)	11634(5)	3975(3)	51(1)
C(28)	2756(4)	11515(5)	3950(2)	47(1)
C(29)	2176(3)	11313(4)	3394(2)	37(1)
C(30)	3021(4)	10037(6)	517(3)	69(2)
C(31)	1114(5)	6690(6)	-655(3)	76(2)
C(32)	-345(4)	9152(5)	995(3)	52(1)
C(33)	4087(4)	11328(6)	2246(3)	53(1)
C(34)	4363(5)	11820(7)	4588(3)	84(2)
C(35)	1121(3)	11116(5)	3387(3)	47(1)
N(1)	2325(3)	6118(3)	2509(2)	34(1)
N(2)	1532(3)	10247(4)	1346(2)	38(1)
N(3)	2047(3)	11042(3)	2253(2)	33(1)
Cl(1)	3508(1)	7973(1)	1654(1)	54(1)
Cl(2)	610(1)	8249(1)	2483(1)	43(1)
Ru(1)	2184(1)	8211(1)	2213(1)	28(1)

Table 10: Bond lengths [Å] for **57**.

C(1)-C(2)	1.464(7)	C(19)-C(20)	1.384(7)
C(1)-Ru(1)	1.825(5)	C(19)-C(30)	1.510(7)
C(2)-C(7)	1.380(7)	C(20)-C(21)	1.383(8)
C(2)-C(3)	1.387(7)	C(21)-C(22)	1.388(8)
C(3)-C(4)	1.386(8)	C(21)-C(31)	1.499(8)
C(4)-C(5)	1.368(8)	C(21)-C(31)	1.499(8)
C(5)-C(6)	1.381(8)	C(22)-C(23)	1.404(7)
C(6)-C(7)	1.376(7)	C(23)-C(32)	1.500(7)
C(7)-N(1)	1.469(6)	C(24)-C(25)	1.391(6)
C(8)-C(13)	1.381(7)	C(24)-C(29)	1.403(7)
C(8)-C(9)	1.387(7)	C(24)-N(3)	1.436(6)
C(8)-N(1)	1.455(6)	C(25)-C(26)	1.384(7)
C(9)-C(10)	1.371(9)	C(25)-C(33)	1.506(7)
C(10)-C(11)	1.373(10)	C(26)-C(27)	1.389(8)
C(11)-C(12)	1.369(9)	C(27)-C(28)	1.386(8)
C(12)-C(13)	1.392(8)	C(27)-C(34)	1.508(8)
C(14)-N(1)	1.493(6)	C(28)-C(29)	1.384(7)
C(15)-N(3)	1.344(6)	N(1)-Ru(1)	2.347(4)
C(15)-N(2)	1.352(6)	Cl(1)-Ru(1)	2.3351(12)
C(15)-Ru(1)	2.014(5)	Cl(2)-Ru(1)	2.3504(11)
C(16)-N(3)	1.469(6)		
C(16)-C(17)	1.516(7)		
C(17)-N(2)	1.461(6)		
C(18)-C(23)	1.394(7)		
C(18)-C(19)	1.398(7)		

Table 11: Bond angles [°] for **57**.

C(2)-C(1)-Ru(1)	118.9(4)	C(24)-C(29)-C(35)	121.5(4)
C(7)-C(2)-C(3)	118.9(5)	C(8)-N(1)-C(7)	117.7(4)
C(7)-C(2)-C(1)	118.5(4)	C(8)-N(1)-C(14)	110.7(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.6(5)	C(7)-N(1)-C(14)	105.9(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.1(5)	C(8)-N(1)-Ru(1)	104.0(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(5)	C(7)-N(1)-Ru(1)	103.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(5)	C(14)-N(1)-Ru(1)	115.5(3)
C(7)-C(6)-C(5)	119.1(5)	C(15)-N(2)-C(18)	125.4(4)
C(6)-C(7)-C(2)	121.3(5)	C(15)-N(2)-C(17)	113.7(4)
C(6)-C(7)-N(1)	122.9(4)	C(18)-N(2)-C(17)	120.6(4)
C(2)-C(7)-N(1)	115.4(4)	C(15)-N(3)-C(24)	127.1(4)
C(13)-C(8)-C(9)	119.0(5)	C(15)-N(3)-C(16)	113.1(4)
C(13)-C(8)-N(1)	123.3(5)	C(24)-N(3)-C(16)	118.4(4)
C(9)-C(8)-N(1)	117.5(5)	C(1)-Ru(1)-C(15)	103.5(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.8(6)	C(1)-Ru(1)-Cl(1)	94.66(15)
C(9)-C(10)-C(11)	120.1(7)	C(15)-Ru(1)-Cl(1)	93.17(13)
C(12)-C(11)-C(10)	120.0(6)	C(1)-Ru(1)-N(1)	80.15(18)
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(6)	C(15)-Ru(1)-N(1)	175.53(15)
C(8)-C(13)-C(12)	119.7(6)	Cl(1)-Ru(1)-N(1)	89.10(10)
N(3)-C(15)-N(2)	107.3(4)	C(1)-Ru(1)-Cl(2)	102.38(15)
N(3)-C(15)-Ru(1)	130.5(3)	C(15)-Ru(1)-Cl(2)	86.45(12)
N(2)-C(15)-Ru(1)	121.5(3)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	162.58(6)
N(3)-C(16)-C(17)	103.2(4)	N(1)-Ru(1)-Cl(2)	90.24(9)
N(2)-C(17)-C(16)	102.6(4)	C(24)-C(25)-C(33)	122.3(5)
C(23)-C(18)-N(2)	119.8(4)	C(25)-C(26)-C(27)	122.1(5)
C(19)-C(18)-N(2)	119.2(4)	C(28)-C(27)-C(26)	118.0(5)
C(20)-C(19)-C(18)	118.6(5)	C(28)-C(27)-C(34)	121.8(6)
C(20)-C(19)-C(30)	119.7(5)	C(26)-C(27)-C(34)	120.2(6)
C(18)-C(19)-C(30)	121.7(5)	C(29)-C(28)-C(27)	122.7(5)
C(21)-C(20)-C(19)	122.2(5)	C(28)-C(29)-C(24)	117.0(5)
C(20)-C(21)-C(22)	117.9(5)	C(28)-C(29)-C(35)	121.4(5)
C(20)-C(21)-C(31)	120.6(6)		

C(22)-C(21)-C(31)	121.4(6)
C(21)-C(22)-C(23)	121.9(5)
C(18)-C(23)-C(22)	117.8(5)
C(18)-C(23)-C(32)	122.0(5)
C(22)-C(23)-C(32)	119.9(5)
C(25)-C(24)-C(29)	122.3(5)
C(25)-C(24)-N(3)	118.9(4)
C(29)-C(24)-N(3)	118.8(4)
C(26)-C(25)-C(24)	117.8(5)
C(26)-C(25)-C(33)	119.9(5)

Table 12: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **57**.

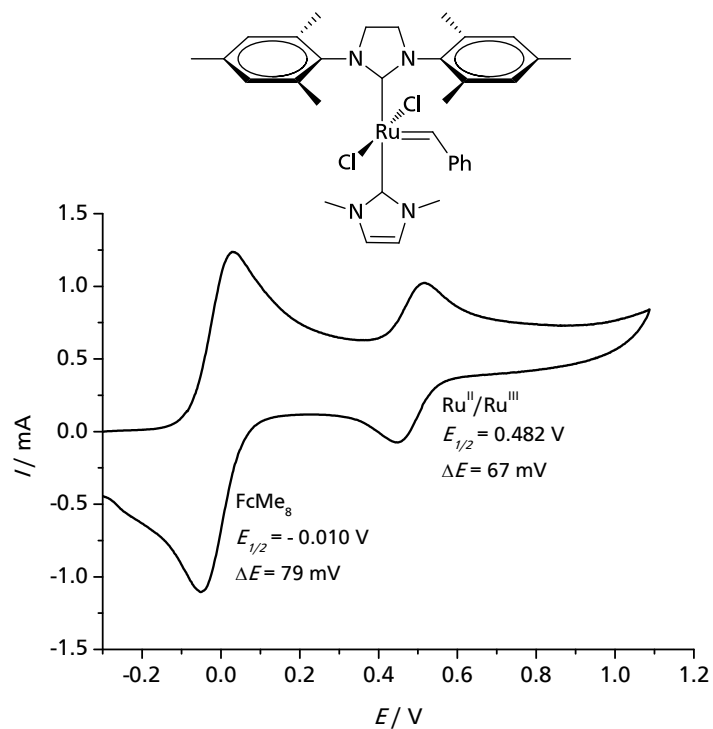
The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	38(3)	30(3)	47(3)	-5(2)	-1(2)	0(2)
C(2)	40(3)	31(3)	37(3)	-1(2)	6(2)	-1(2)
C(3)	50(3)	41(3)	43(3)	-1(2)	0(2)	1(2)
C(4)	58(4)	59(4)	50(4)	3(3)	-10(3)	8(3)
C(5)	69(4)	47(4)	58(4)	9(3)	-3(3)	13(3)
C(6)	66(4)	30(3)	50(3)	3(2)	-4(3)	5(2)
C(7)	38(3)	32(3)	40(3)	5(2)	5(2)	2(2)
C(8)	50(3)	28(3)	47(3)	0(2)	8(2)	-3(2)
C(9)	61(4)	43(3)	61(4)	-2(3)	-7(3)	6(3)
C(10)	103(6)	81(5)	53(4)	-15(4)	-11(4)	-5(4)
C(11)	131(7)	77(5)	45(4)	-19(4)	13(4)	-2(5)
C(12)	80(5)	66(5)	68(5)	-17(4)	28(4)	4(3)
C(13)	49(3)	47(3)	55(4)	-5(3)	9(3)	-8(2)
C(14)	52(3)	41(3)	63(4)	3(3)	16(3)	-12(2)
C(15)	29(2)	30(3)	36(3)	-1(2)	3(2)	-1(2)
C(16)	53(3)	28(3)	48(3)	2(2)	-1(2)	8(2)
C(17)	82(4)	35(3)	50(4)	4(3)	-19(3)	6(3)
C(18)	43(3)	34(3)	32(3)	3(2)	-3(2)	1(2)
C(19)	47(3)	51(3)	43(3)	4(3)	0(2)	-1(2)

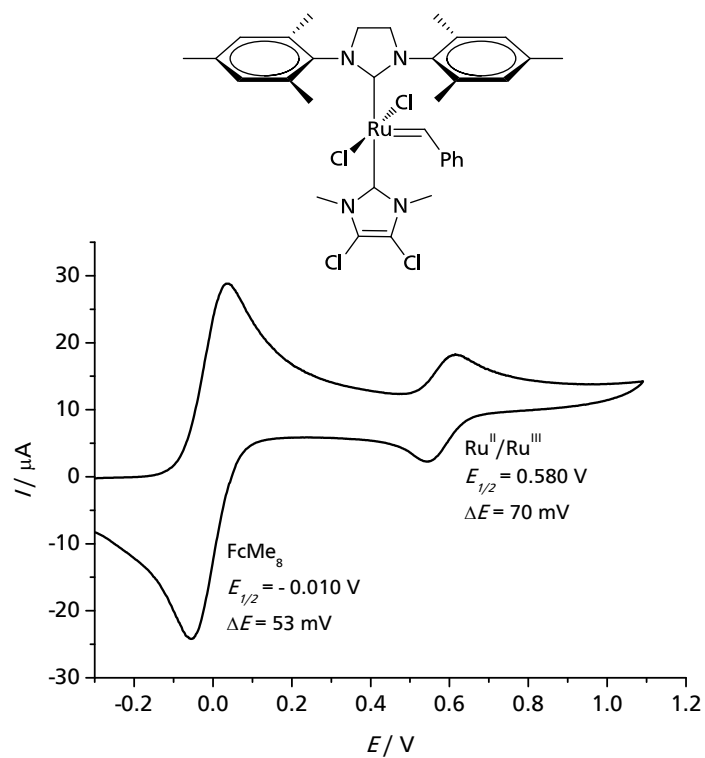
C(20)	58(4)	64(4)	42(3)	-3(3)	10(3)	11(3)
C(21)	69(4)	52(4)	39(3)	-6(3)	-3(3)	11(3)
C(22)	55(3)	40(3)	41(3)	1(2)	-10(2)	-3(2)
C(23)	47(3)	33(3)	34(3)	4(2)	-1(2)	3(2)
C(24)	43(3)	17(2)	36(3)	-1(2)	-1(2)	1(2)
C(25)	38(3)	26(2)	50(3)	1(2)	5(2)	-5(2)
C(26)	41(3)	40(3)	58(4)	0(3)	-4(2)	-7(2)
C(27)	60(4)	45(3)	44(3)	1(3)	-14(3)	-8(3)
C(28)	56(3)	50(3)	34(3)	-3(2)	4(2)	0(3)
C(29)	45(3)	25(2)	41(3)	-1(2)	3(2)	3(2)
C(30)	66(4)	84(5)	57(4)	2(4)	13(3)	-22(3)
C(31)	106(6)	67(5)	53(4)	-25(3)	-4(4)	11(4)
C(32)	46(3)	56(4)	53(3)	-1(3)	1(3)	1(3)
C(33)	43(3)	56(4)	62(4)	1(3)	16(3)	-5(3)
C(34)	78(5)	112(7)	57(4)	-3(4)	-21(4)	-24(4)
C(35)	45(3)	46(3)	50(3)	-2(3)	12(2)	4(2)
N(1)	40(2)	24(2)	38(2)	2(2)	4(2)	-1(2)
N(2)	50(2)	28(2)	35(2)	-1(2)	-4(2)	2(2)
N(3)	41(2)	24(2)	33(2)	-2(2)	-2(2)	3(2)
Cl(1)	50(1)	41(1)	76(1)	6(1)	30(1)	7(1)
Cl(2)	30(1)	42(1)	57(1)	2(1)	8(1)	-1(1)
Ru(1)	27(1)	23(1)	34(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)

6.2. Cyclic voltammograms

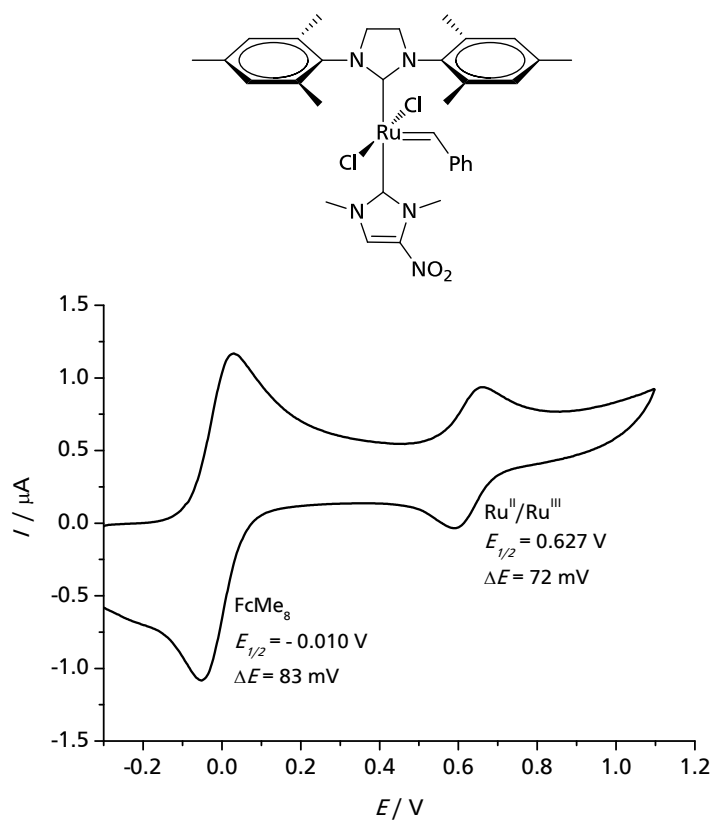
Complex 48a:



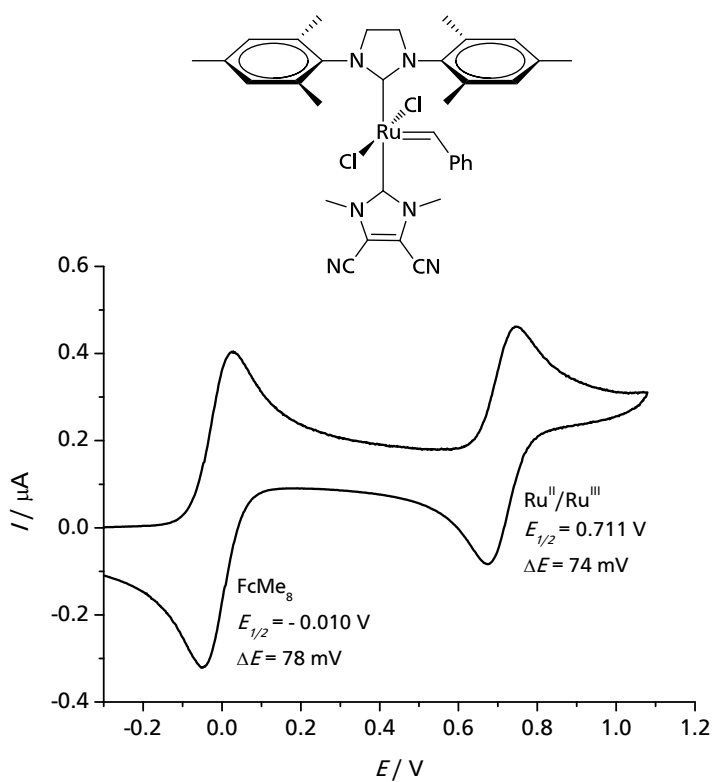
Complex 48b:



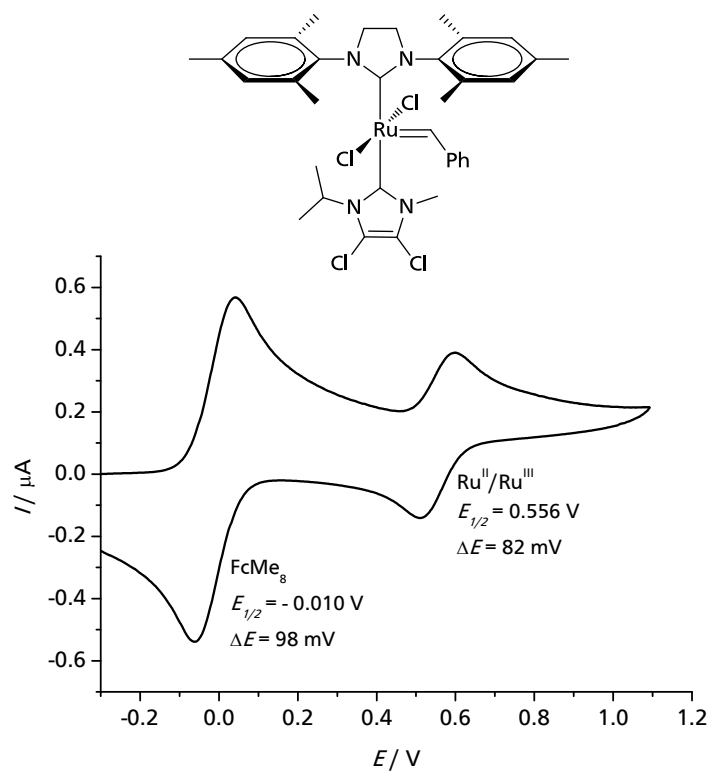
Complex 48c:



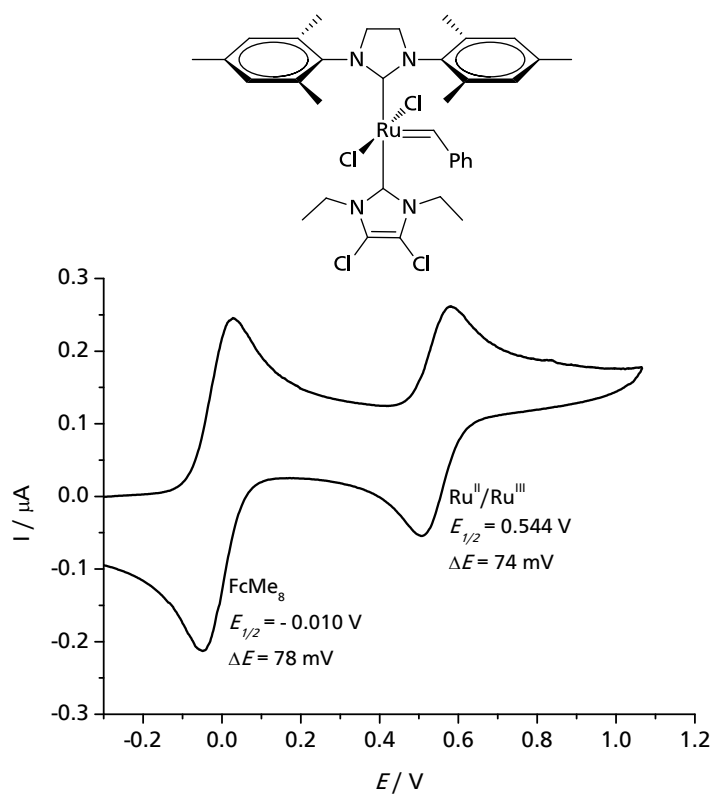
Complex 48d:



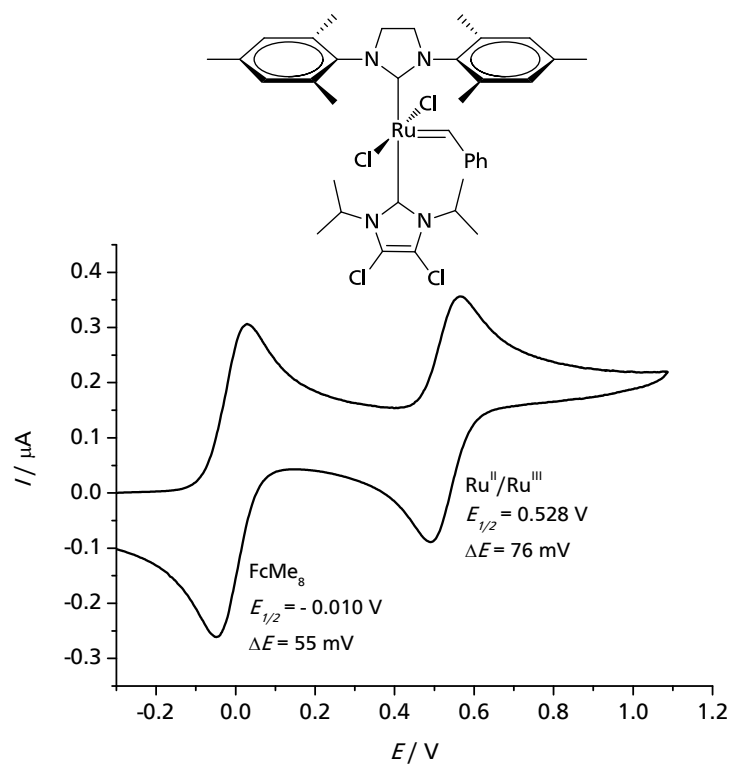
Complex 48e:



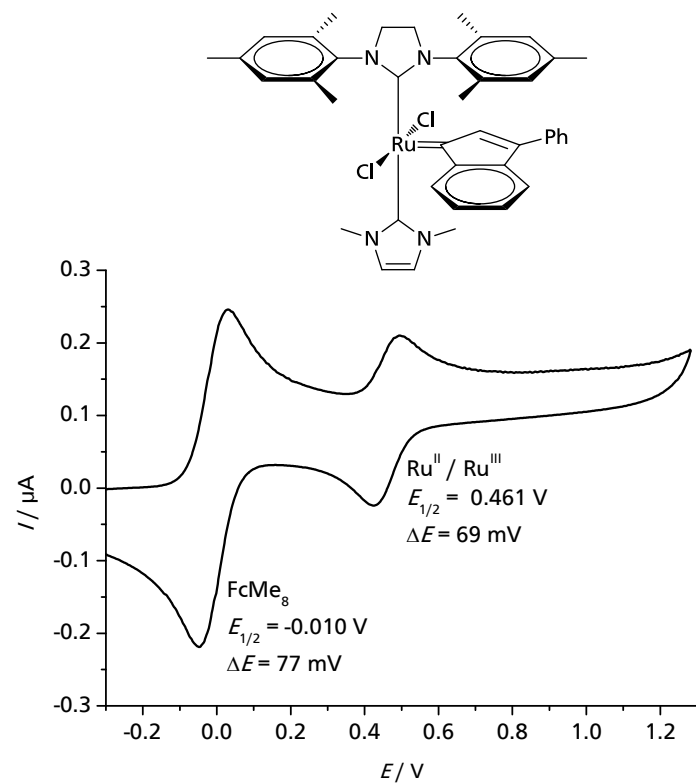
Complex 48f:



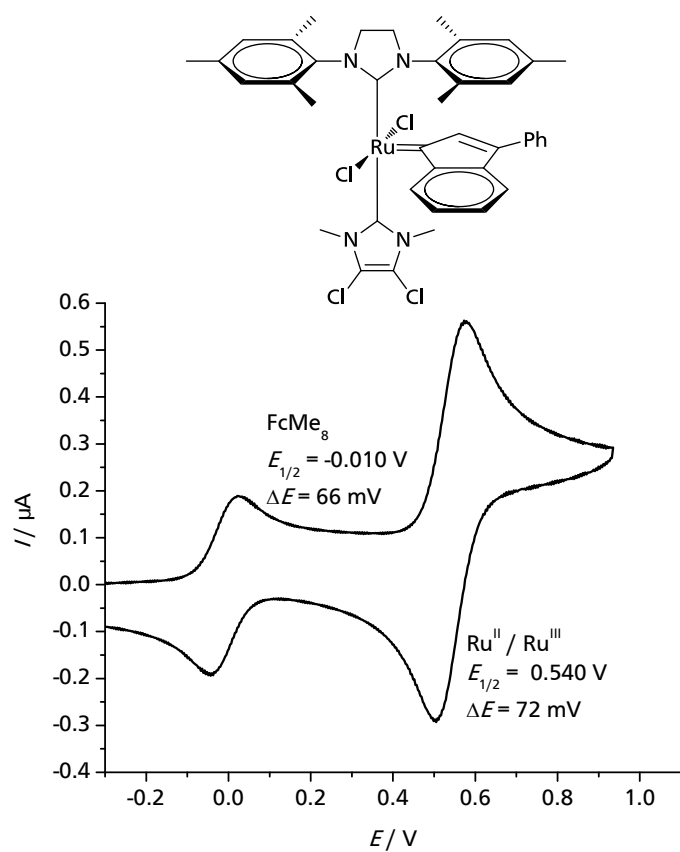
Complex 48g:



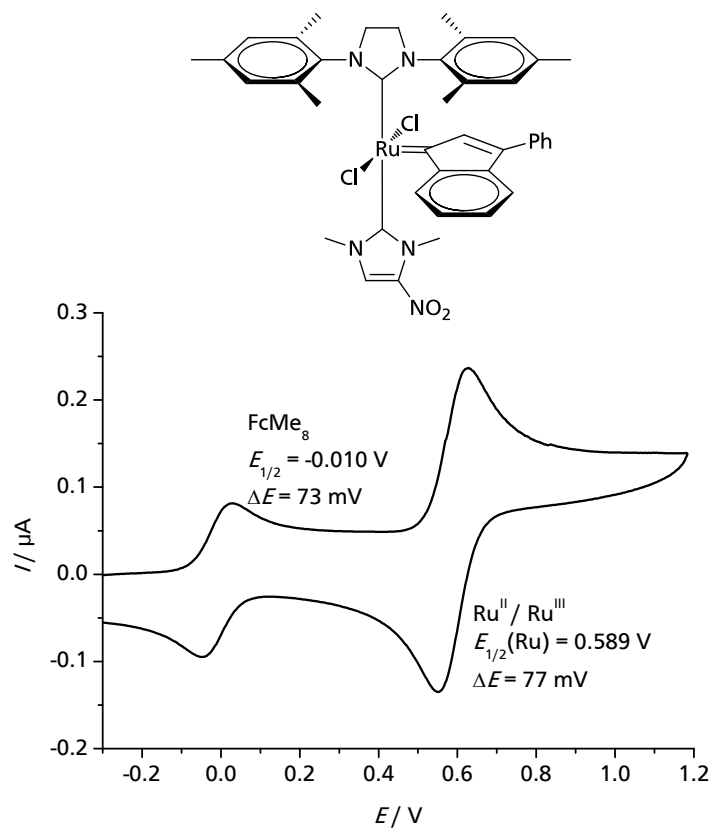
Complex 49a:



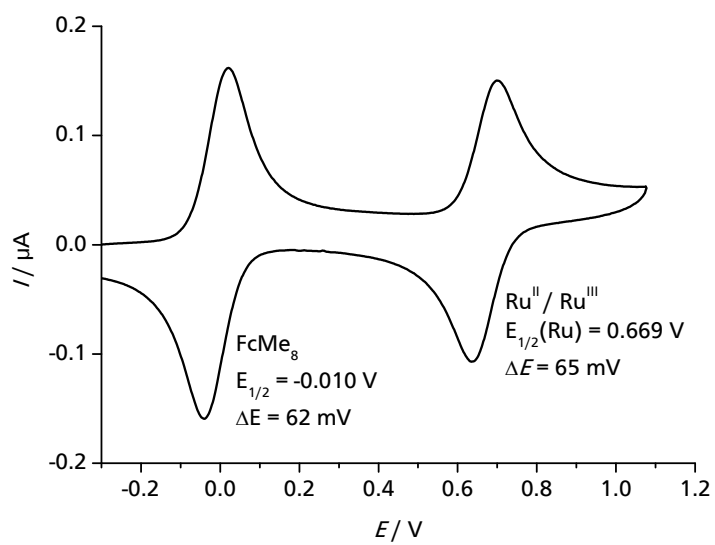
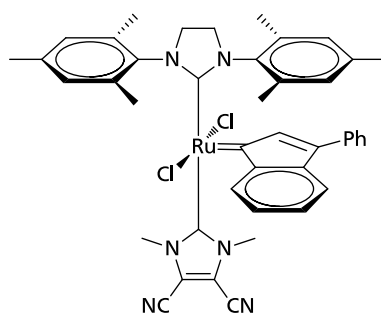
Complex 49b:



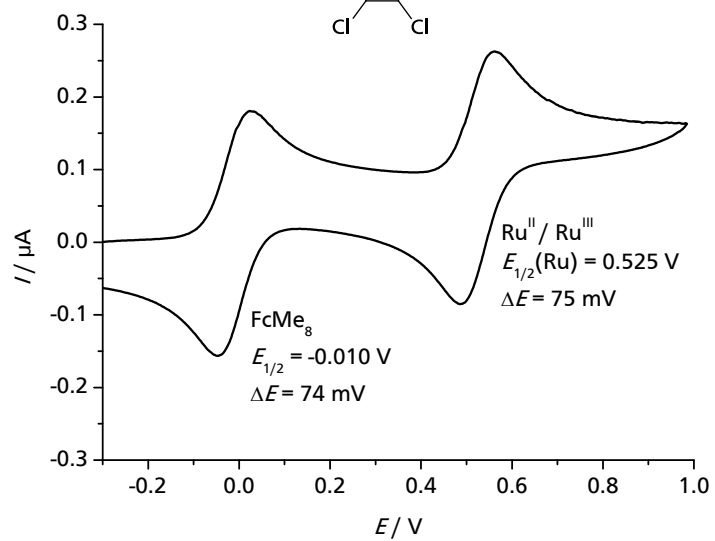
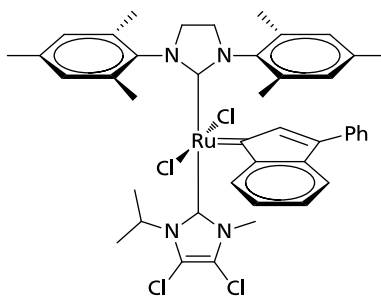
Complex 49c:



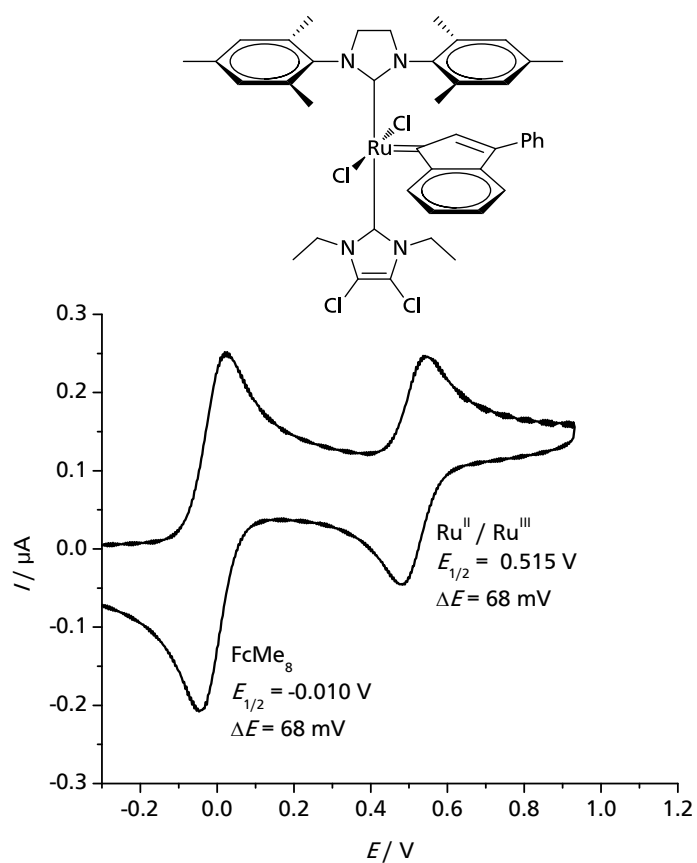
Complex 49d



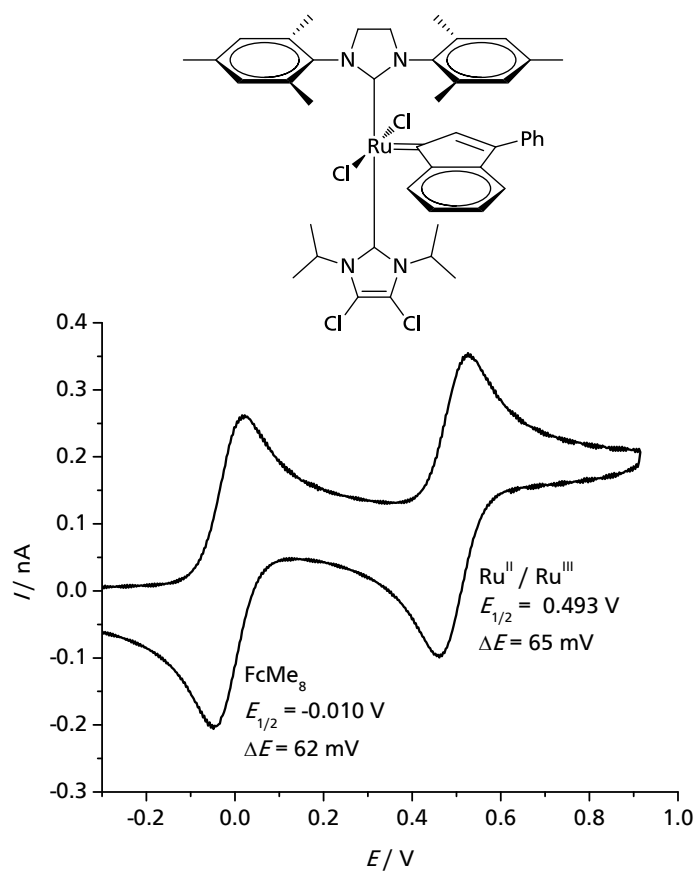
Complex 49e:



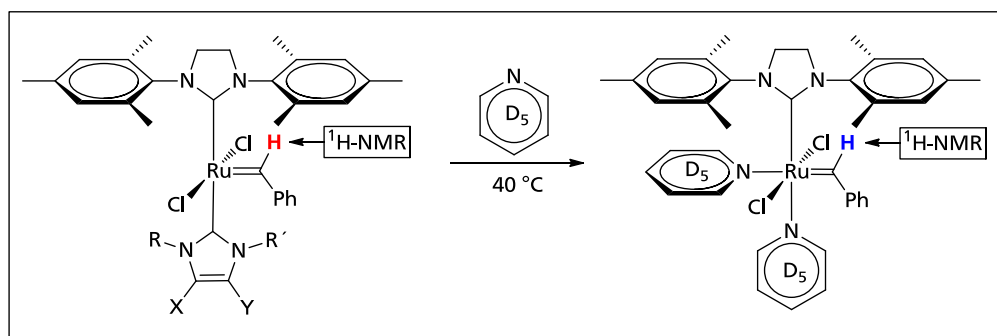
Complex 49f:



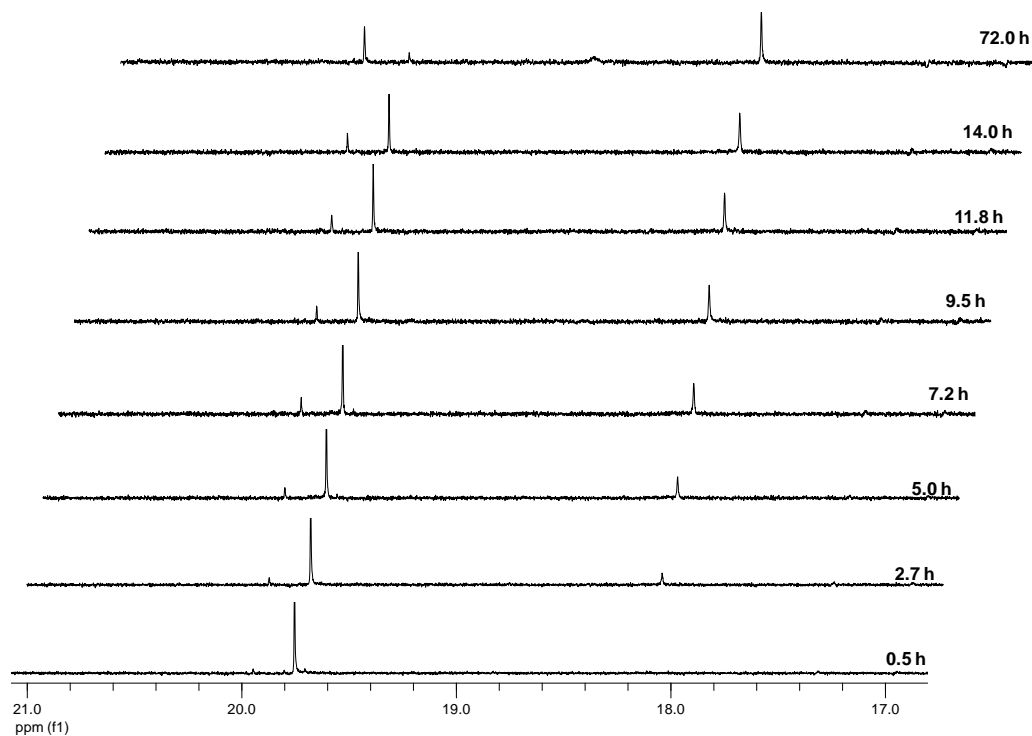
Complex 49g:



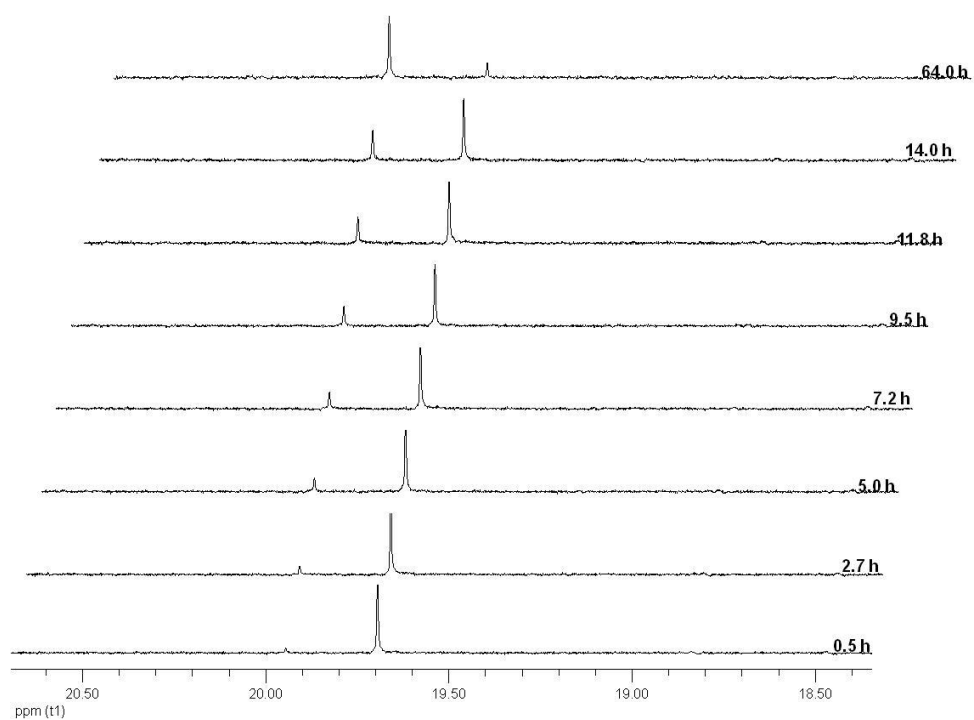
6.3. Stacked ^1H -NMR plots of NHC_{ewg} /Pyridine exchange experiments



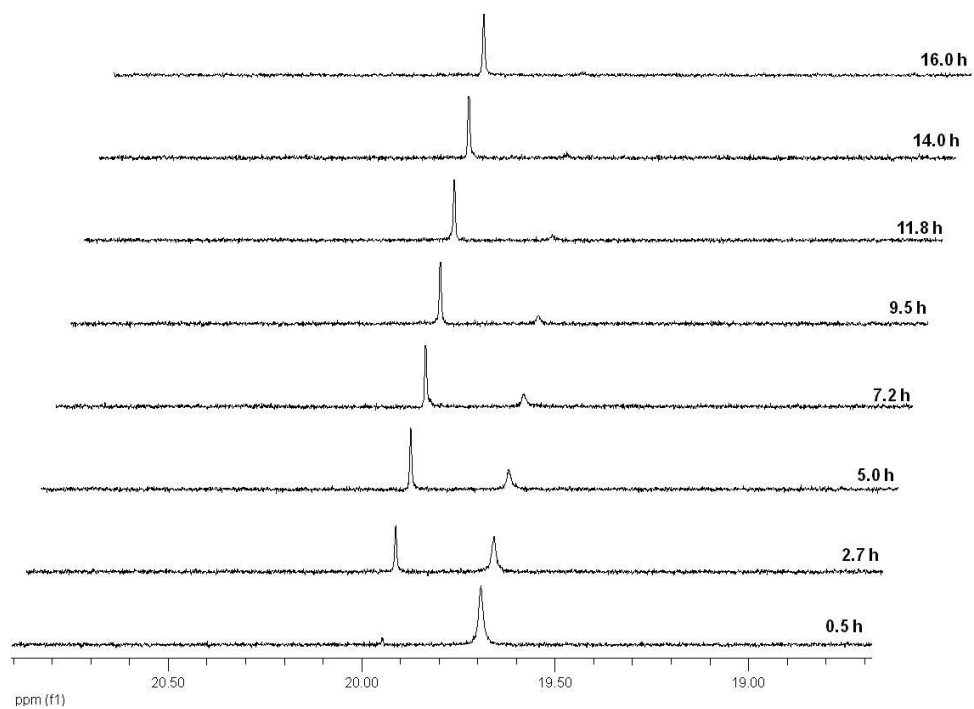
Complex **48a**: 19.75 ppm; complex **8-H**: 19.95 ppm; unidentified product: 18.10 ppm.



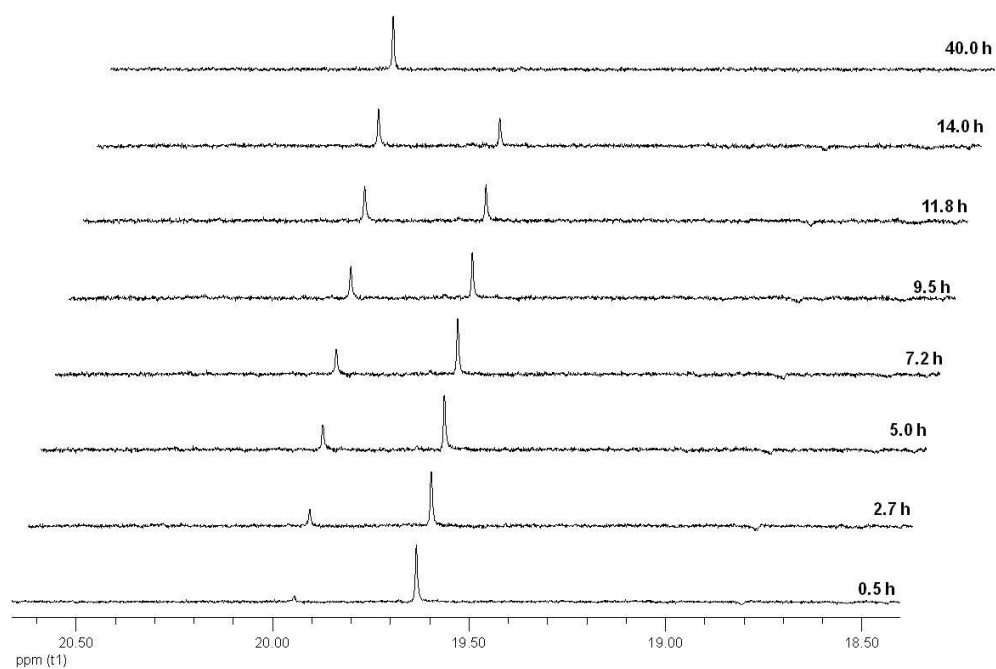
Complex **48b**: 19.67 ppm; complex **8**-[H]: 19.95 ppm.



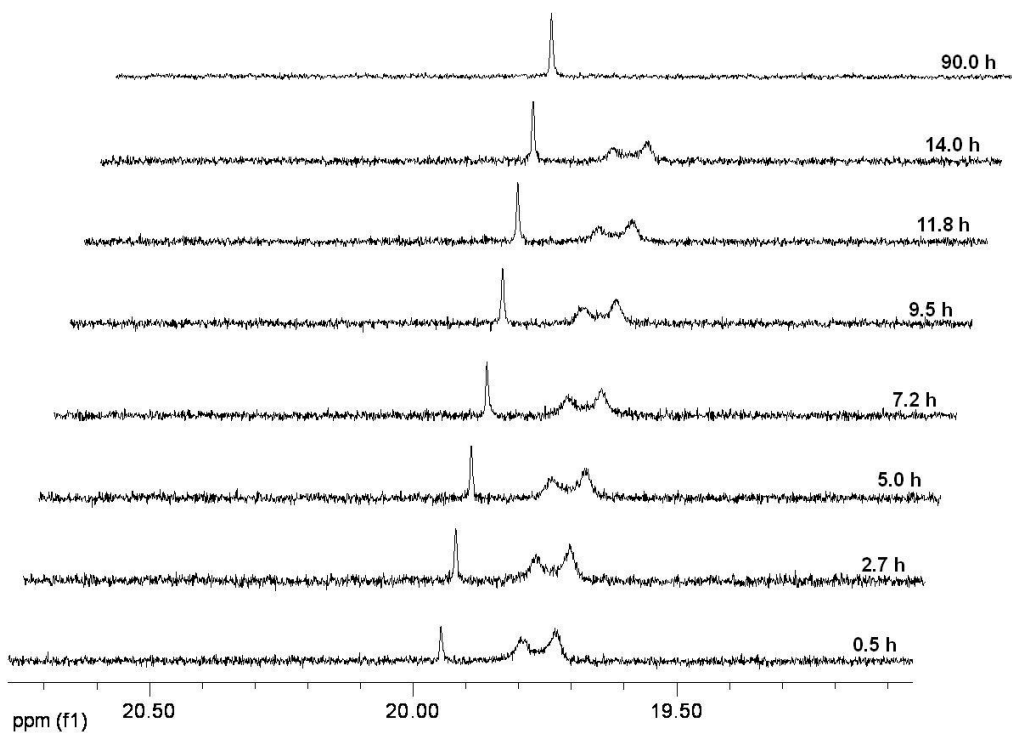
Complex **48c**: 19.67 ppm; complex **8**-[H]: 19.95 ppm.



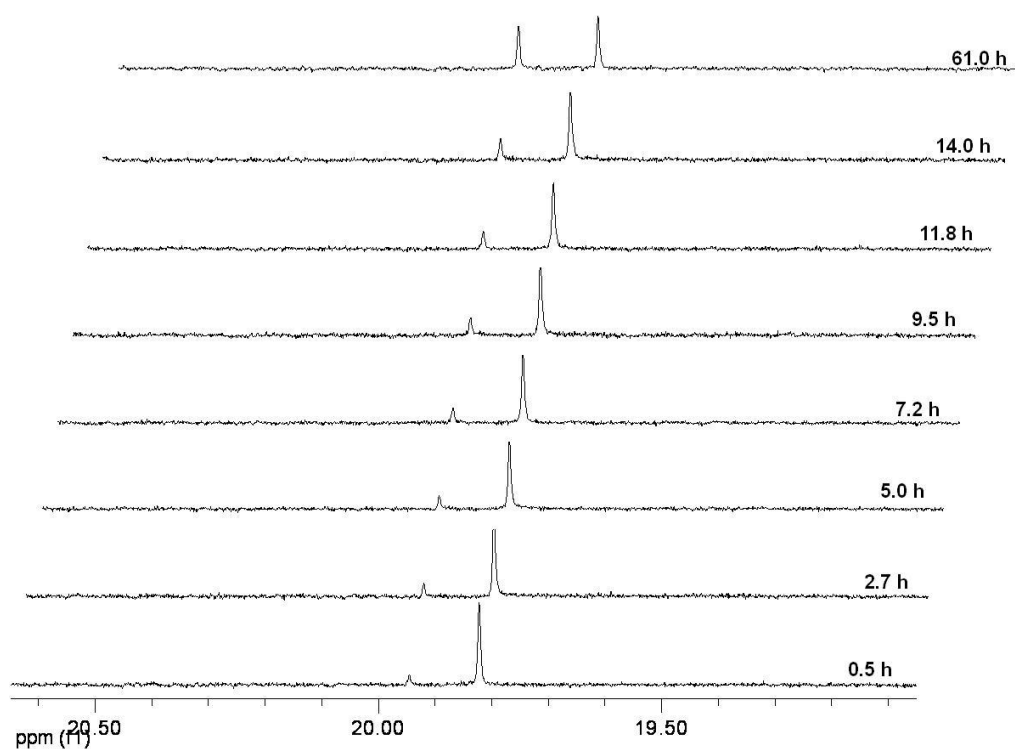
Complex **49d**: 19.64 ppm; complex **8-H**: 19.95 ppm.



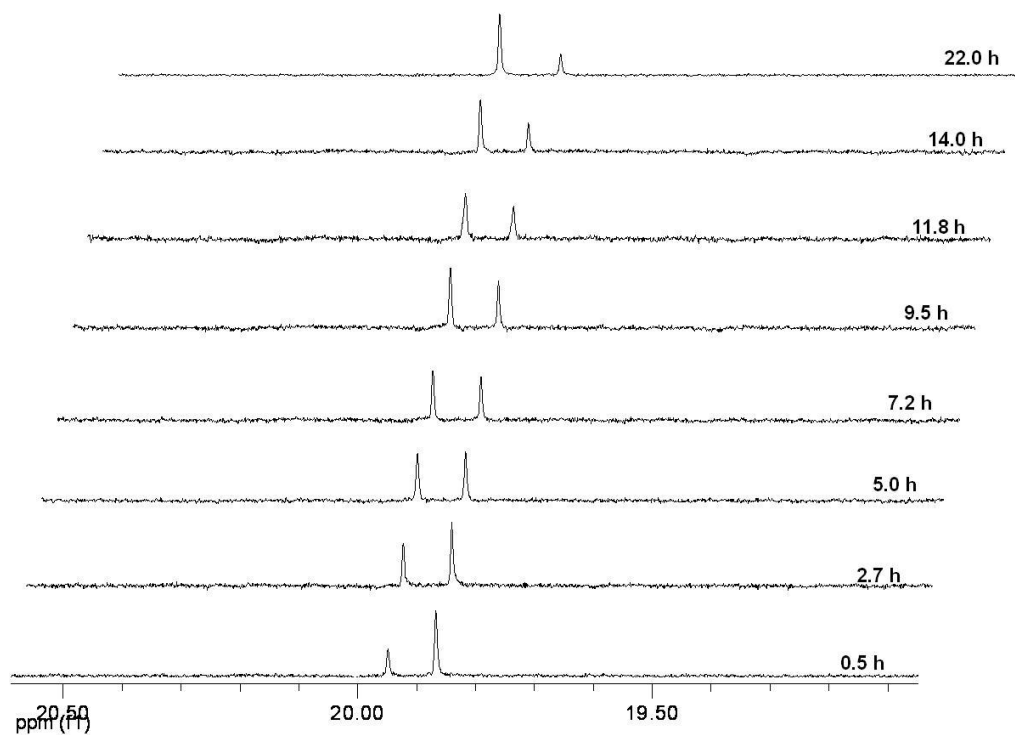
Complex **49e**: 19.73 + 19.78 ppm; complex **8-H**: 19.95 ppm.



Complex **49f**: 19.82 ppm, complex **8-H**: 19.95 ppm.



Complex **49g**: 19.87 ppm; complex **8-H**: 19.95 ppm.



Literaturverzeichnis

1. H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 55.
2. H. S. Eleuterio, *Chem. Abstr.* **1961**, 55, 16005.
3. N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 3327.
4. P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
5. R. H. Grubbs (ed.), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH Weinheim, Germany, **2003**.
6. J. C. Mol, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, 213, 39.
7. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Progr. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1.
8. H. Mutlu, L. M. de Espinosa, M. A. R. Meier, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1404.
9. S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1900.
10. S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2011**, 471, 461.
11. E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Proc.* **1979**, 75, 73.
12. P. P. Company, *Hydrocarbon Proc.* **1967**, 46, 232.
13. S. Monfette, D. E. Fogg, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3783.
14. A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140.
15. A. Gradillas, J. Pérez-Castells, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 6086.
16. E. S. Sattely, S. J. Meek, S. J. Malcolmson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 131, 943.
17. M. Yu, C. Wang, A. F. Kyle, P. Jakubec, D. J. Dixon, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2011**, 479, 88.
18. K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 4490.
19. J. C. Conrad, M. D. Eelman, J. A. D. Silva, S. Monfette, H. H. Parnas, J. L. Snelgrove, D. E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1024.
20. C. Slugovc, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1283.
21. Y. Chauvin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3740.
22. R. R. Schrock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3748.
23. R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3760.
24. R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1423.
25. J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, 6, 1373.
26. M. M. Flook, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7962.
27. S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974.
28. P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 2039.
29. E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887.
30. J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7157.
31. H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, 7, 141.
32. K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
33. T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 6940.
34. D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 545.
35. M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.
36. M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953.
37. J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674.
38. H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841.
39. M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247.
40. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2903.
41. M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749.

-
42. M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
 43. T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546.
 44. C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708.
 45. G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1746.
 46. C. E. Diesendruck, E. Tzur, N. G. Lemcoff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4185.
 47. A. M. Lozano-Vila, S. Monsaert, A. Bajek, F. Verpoort, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4865.
 48. E. B. Anderson, M. R. Buchmeiser, *Synlett* **2012**, *2012*, 185.
 49. J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035.
 50. T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743.
 51. T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, *25*, 5740.
 52. T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
 53. J. Louie, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 247.
 54. T. Vorfalt, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5191.
 55. I. C. Stewart, T. Ung, A. A. Pletnev, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1589.
 56. J. M. Berlin, K. Campbell, T. Ritter, T. W. Funk, A. Chlenov, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1339.
 57. M. Bieniek, A. Michrowska, D. L. Usanov, K. Grela, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 806.
 58. A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem* **2000**, *65*, 2204.
 59. A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.
 60. J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.
 61. S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
 62. S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973.
 63. T. Vorfalt, K. J. Wannowius, V. Thiel, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12312.
 64. A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318.
 65. A. Ben-Asuly, E. Tzur, C. E. Diesendruck, M. Sigalov, I. Goldberg, N. G. Lemcoff, *Organometallics* **2008**, *27*, 811.
 66. C. E. Diesendruck, Y. Vidavsky, A. Ben-Asuly, N. G. Lemcoff, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4209.
 67. T. Kost, M. Sigalov, I. Goldberg, A. Ben-Asuly, N. G. Lemcoff, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2200.
 68. A. Ben-Asuly, A. Aharoni, C. E. Diesendruck, Y. Vidavsky, I. Goldberg, B. F. Straub, N. G. Lemcoff, *Organometallics* **2009**, *28*, 4652.
 69. T. Ung, A. Hejl, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics* **2004**, *23*, 5399.
 70. M. Barbasiewicz, A. Szadkowska, R. Bujok, K. Grela, *Organometallics* **2006**, *25*, 3599.
 71. X. Gstrein, D. Burtscher, A. Szadkowska, M. Barbasiewicz, F. Stelzer, K. Grela, C. Slugovc, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3494.
 72. A. Hejl, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, *25*, 6149.
 73. E. Tzur, A. Szadkowska, A. Ben-Asuly, A. Makal, I. Goldberg, K. Woźniak, K. Grela, N. G. Lemcoff, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8726.
 74. L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5416.
 75. F. Boeda, X. Bantreil, H. Clavier, Steven P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2959.
 76. H. Clavier, C. A. Urbina-Blanco, S. P. Nolan, *Organometallics* **2009**, *28*, 2848.

77. D. Burtscher, C. Lexer, K. Mereiter, R. Winde, R. Karch, C. Slugovc, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 4630.
78. C. A. Urbina-Blanco, A. Leitgeb, C. Slugovc, X. Bantreil, H. Clavier, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 5045.
79. R. Dorta, R. A. Kelly, S. P. Nolan, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 917.
80. C. A. Urbina-Blanco, S. Manzini, J. P. Gomes, A. Doppiu, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5022.
81. A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3783.
82. T. Opstal, F. Verpoort, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2003**, 200, 49.
83. H.-J. Schanz, L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 5187.
84. N. Ledoux, R. Drozdak, B. Allaert, A. Linden, P. Van Der Voort, F. Verpoort, *Dalton Trans.* **2007**, 5201.
85. P. S. Kumar, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1275.
86. I. C. Stewart, D. Benitez, D. J. O'Leary, E. Tkatchouk, M. W. Day, W. A. Goddard, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1931.
87. K. Vehlouw, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8082.
88. C. K. Chung, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2693.
89. K. M. Kuhn, J.-B. Bourg, C. K. Chung, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5313.
90. M. B. Dinger, J. C. Mol, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 671.
91. F. C. Courchay, J. C. Sworen, K. B. Wagener, *Macromolecules* **2003**, 36, 8231.
92. S. Leuthäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5465.
93. M. Suessner, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2005**, 5417.
94. A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, *Polymer* **2010**, 51, 2927.
95. S. Hilf, R. H. Grubbs, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11040.
96. S. Hilf, A. F. M. Kilbinger, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 537.
97. M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168.
98. R. Walker, R. M. Conrad, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2009**, 42, 599.
99. R. R. Schrock, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7484.
100. D. H. McConville, J. R. Wolf, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4413.
101. R. O'Dell, D. H. McConville, G. E. Hofmeister, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3414.
102. S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, 456, 933.
103. S. C. Marinescu, R. R. Schrock, B. Li, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 131, 58.
104. B. K. Keitz, K. Endo, P. R. Patel, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 134, 693.
105. B. K. Keitz, A. Fedorov, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2040.
106. B. K. Keitz, K. Endo, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9686.
107. S. Torker, A. Müller, P. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 3762.
108. M. Süßner, H. Plenio, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 6885.
109. O. Traverso, F. Scandola, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 493.
110. H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972.
111. D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, 26, 6042.
112. S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7195.
113. A. Michrowska, L. Gulajski, K. Grela, *Chem. Commun.* **2006**, 841.
114. J. C. Conrad, H. H. Parnas, J. L. Snelgrove, D. E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11882.
115. S. BouzBouz, L. Boulard, J. Cossy, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3765.
116. B. Schmidt, M. Pohler, B. Costisella, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1421.

-
117. S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5148.
 118. M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem* **1999**, *64*, 7202.
 119. S. H. Hong, A. G. Wenzel, T. T. Salguero, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961.
 120. D. M. Khramov, E. L. Rosen, J. A. V. Er, P. D. Vu, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6853.
 121. M. Gatti, L. Vieille-Petit, X. Luan, R. Mariz, E. Drinkel, A. Linden, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9498.
 122. S. Monsaert, A. Lozano Vila, R. Drozdak, P. Van Der Voort, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3360.
 123. S. Monsaert, N. Ledoux, R. Drozdak, F. Verpoort, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 302.
 124. Y. Zhang, D. Wang, P. Lönnecke, T. Scherzer, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 30.
 125. D. Wang, K. Wurst, W. Knolle, U. Decker, L. Prager, S. Naumov, Michael R. Buchmeiser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3267.
 126. M. Süßner, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7045.
 127. A. Szadkowska, X. Gstrein, D. Burtscher, K. Jarzemska, K. Woźniak, C. Slugovc, K. Grela, *Organometallics* **2009**, *29*, 117.
 128. A. J. Hoefnagel, M. A. Hoefnagel, B. M. Wepster, *J. Org. Chem* **1981**, *46*, 4209.
 129. R. Winde, A. Doppiu, E. Woerner, A. Rivas-Nass, R. Karch, C. Slugovc, C. Lexer, PCT WO 2010/127829 A1, **2010**.
 130. C. E. Diesendruck, E. Tzur, A. Ben-Asuly, I. Goldberg, B. F. Straub, N. G. Lemcoff, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10819.
 131. A. Poater, F. Ragone, A. Correa, A. Szadkowska, M. Barbasiewicz, K. Grela, L. Cavallo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14354.
 132. T. Vorfalt, K.-J. Wannowius, H. Plenio, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5533.
 133. V. Thiel, M. Hendann, K.-J. Wannowius, H. Plenio, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 1104.
 134. S. M. Hansen, F. Rominger, M. Metz, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 557.
 135. K. M. Kuhn, T. M. Champagne, S. H. Hong, W.-H. Wei, A. Nickel, C. W. Lee, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, R. L. Pederson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 984.
 136. S. Leuthäuser, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
 137. L. H. Peeck, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
 138. C. Six, K. Beck, A. Wegner, W. Leitner, *Organometallics* **2000**, *19*, 4639.
 139. A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
 140. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
 141. V. Sashuk, L. H. Peeck, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3983.
 142. I. C. Stewart, T. Ung, A. A. Pletnev, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1589.
 143. G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
 144. B. C. Wray, J. P. Stambuli, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4576.
 145. V. A. Schmidt, E. J. Alexanian, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4491.
 146. C. Che, W. Li, S. Lin, J. Chen, J. Zheng, J.-c. Wu, Q. Zheng, G. Zhang, Z. Yang, B. Jiang, *Chem. Commun.* **2009**, 5990.
 147. W. Lin, I. Sapountzis, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4258.
 148. J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4510.
 149. J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6162.



Lars Henrik Peeck
Beundestraße 17
63691 Ranstadt

22.05.2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....

Lars Henrik Peeck
Beundestraße 17
63691 Ranstadt

22.05.2012

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

.....



LEBENS LAUF

Der Lebenslauf ist in der Online-Version nicht verfügbar.

